

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
H01M 4/64

(11) 공개번호
(43) 공개일자

특2002-0045614
2002년06월19일

(21) 출원번호	10-2002-7005128
(22) 출원일자	2002년04월20일
번역문 제출일자	2002년04월20일
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/07294
(86) 국제출원출원일자	2000년10월20일
(87) 국제공개번호	WO 2001/31722
(87) 국제공개일자	2001년05월03일
(81) 지정국	<p>국내특허: 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바루다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 인도, 인도네시아, 크로아티아, 그레나다, 감비아, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 가나</p> <p>AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아</p> <p>EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄</p> <p>EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스</p> <p>OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비소</p>
(30) 우선권주장	<p>JP-P-1999-00301646 1999년10월22일 일본(JP)</p> <p>JP-P-1999-00357808 1999년12월16일 일본(JP)</p> <p>JP-P-1999-00365306 1999년12월22일 일본(JP)</p> <p>JP-P-1999-00374512 1999년12월28일 일본(JP)</p> <p>JP-P-2000-00039454 2000년02월17일 일본(JP)</p> <p>JP-P-2000-00047675 2000년02월24일 일본(JP)</p> <p>JP-P-2000-00090583 2000년03월29일 일본(JP)</p> <p>JP-P-2000-00207274 2000년07월07일 일본(JP)</p>
(71) 출원인	<p>산요 덴키 가부시키키가이샤, 다카노 야스아키</p> <p>일본</p> <p>000-000</p>
(72) 발명자	<p>일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2쵸메 5반 5고</p> <p>이께다, 히로아끼</p> <p>일본</p> <p>일본 656-0041 효고쥬 미하라군 미도리쵸 주쵸히로마 2176-1 -2008</p> <p>후지모토, 마사히사</p> <p>일본</p> <p>일본 535-0002 오사카후 오사카시 아사히쵸 오오미야 4-1-14</p> <p>후지마니, 신</p> <p>일본</p> <p>일본 573-1102 오사카후 히라카마시 기따꾸즈하쵸 4-33</p> <p>시마, 마사끼</p> <p>일본</p> <p>일본 611-0031 교토후 우지시 히로노쵸 오네오 138-72</p> <p>야기, 히로마사</p> <p>일본</p> <p>일본 662-0837 효고쥬 니시노미야시 히로마쵸 11-36-303</p> <p>다루이, 히사끼</p> <p>일본</p> <p>일본 575-0013 오사카후 시즈나와쵸시 다와라다이 7쵸메 2-1 1-403</p>

	구로까와, 히로시
	일본
	일본 576-0053 오사까후 가따노시 고즈 1-1-513
	아사오까, 겐지
	일본
	일본 656-0051 효고켄 스모또시 모노베 3-12-1-328
	마즈따, 시게끼
	일본
	일본 573-1155 오사까후 히라까따시 쇼다이미나미마찌 1-52- 14
	도모또, 요이찌
	일본
	일본 630-0122 나라켄 이꼬마시 마유미 3-9-15
	오시따, 류지
	일본
	일본 771-0219 도꾸시마켄 이따노궁 마쯔시게조 사사끼노아 자야마시따 31-1-2030
	가또, 요시오
	일본
	일본 573-0084 오사까후 히라까따시 고리가오까 7-19-3-402
	나까지마, 히로시
	일본
	일본 573-0026 오사까후 히라까따시 아사히가오까조 10-49-B 11
(74) 대리인	장수길
	이중희
	구영창
(77) 심사청구	없음
(54) 출원명	리튬 전지용 전극 및 리튬 2차전지

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 리튬 전지용 전극과 이것을 이용한 리튬 전지 및 리튬 2차전지에 관한 것이다.

배경기술

최근, 연구 개발이 활발히 행해지고 있는 리튬 2차전지는, 이용되는 전극에 따라 충방전 전압, 충방전 사이클 수명 특성, 보존 특성 등의 전지 특성이 크게 좌우된다. 이러한 점에서, 전극 활물질을 개선함으로써 전지의 특성을 향상시키려고 하고 있다.

음극 활물질로서 리튬 금속을 이용하면, 중량당 및 체적당 모두 높은 에너지 밀도의 전지를 구성할 수 있지만, 충전 시에 리튬이 덴드라이트(Dendrites) 형상으로 석출되어, 내부 단락을 야기한다고 하는 문제가 있었다.

이에 대하여, 충전 시에 전기 화학적으로 리튬과 합금화하는 알루미늄, 실리콘, 주석 등을 전극으로서 이용하는 리튬 2차전지가 보고되어 있다(Solid State Ionics, 113-115, p57(1998)). 이들 중, 특히 실리콘은 이론 용량이 크고, 높은 용량을 나타내는 전지용 음극으로서 유망하며, 이것을 음극으로 하는 다양한 2차전지가 제안되어 있다(특개평10-255768호 공보). 그러나, 이러한 종류의 합금 음극은 전극 활물질인 합금 자체가 충방전에 의해 미세하게 분쇄되어 집전 특성이 악화되기 때문에, 충분한 사이클 특성을 얻을 수 없었다.

<발명의 개시>

본 발명의 목적은, 리튬 2차전지의 전극으로서 이용한 경우에, 충방전 용량이 높고, 또한 충방전 사이클 특성에 우수한 리튬 2차전지로 할 수 있는, 신규한 리튬 전지용 전극과 이것을 이용한 리튬 전지 및 리튬 2차전지를 제공하는 것이다.

본 발명은, 리튬을 흡장/방출하는 활물질로 이루어지는 박막이 집전체 위에 형성된 리튬 전지용 전극으로서, 집전체의 표면 거칠기 Ra가 0.01 μ m 이상인 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따라 표면 거칠기 Ra가 0.01 μ m 이상인 집전체 위에 활물질 박막을 형성함으로써, 활물질 박막과 집전체와의 계면에서의 접촉 면적을 크게 할 수가 있어, 활물질 박막과 집전체의 밀착성을 높일 수 있다. 이 때문에, 집전체로부터의 활물질 박막의 박리를 방지할 수가 있어, 양호한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 있다.

본 발명에서, 집전체의 표면 거칠기 Ra는 0.01~1 μ m인 것이 보다 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.05~0.5 μ m이다. 또한, 집전체의 표면 거칠기 Ra는 후술하는 전해 동박의 표면 거칠기 Ra 정도인 것이 바람직하다. 따라서, 집전체의 표면 거칠기 Ra는 0.1 μ m 이상인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.1~1 μ m이다. 표면 거칠기 Ra는 일본공업규격(JIS B 0601-1994)에 정해져 있고, 예를 들면 표면 거칠기 측정기로 측정할 수 있다.

또한, 후술하는 바와 같이, 표면에 요철을 갖는 집전체 위에, 활물질 박막을 형성함으로써, 활물질 박막의 표면에, 집전체의 표면의 요철에 대응한 요철을 형성할 수 있다. 따라서, 사용하는 집전체의 표면 거칠기 R_a 를 바꿈으로써, 활물질 박막의 표면의 요철의 크기를 변화시킬 수 있다. 후술하는 바와 같이, 활물질 박막의 두께 방향으로 빈틈이 형성되어, 기둥 형상 구조로 분리되는 경우, 활물질 박막 표면의 요철의 끝부분을 단부로 하는 빈틈을 형성할 수 있기 때문에, 활물질 박막 표면의 요철의 크기를 제어함으로써, 박막의 기둥 형상 부분의 크기나 형상 등을 제어할 수 있다.

본 발명에서, 집전체의 표면 거칠기 R_a 는 활물질 박막의 두께 t 에 대하여 $R_a \leq t$ 의 관계를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 집전체의 표면 거칠기 R_a 와 국부산정의 평균 간격 S 는 $100 R_a \geq S$ 의 관계를 갖는 것이 바람직하다. 국부산정의 평균 간격 S 는 일본 공업 규격(JIS B 0601-1994)에 정해져 있고, 예를 들면 표면 거칠기 측정기로 측정할 수 있다. 앞에서 설명한 표면 거칠기 R_a 와 마찬가지로, 국부산정의 평균 간격 S 를 제어함으로써, 활물질 박막의 기둥 형상 부분의 면 방향의 영역의 크기 등을 제어할 수 있다.

집전체 표면의 요철의 볼록부의 형상은, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면 송곳 형상인 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 활물질 박막에 집전체 성분이 확산되어 있는 것이 바람직하다. 활물질 박막에 집전체 성분이 확산됨으로써, 활물질 박막과 집전체와의 밀착성이 더욱 높아져서, 집전체로부터의 활물질 박막의 박리를 더욱 유효하게 방지할 수 있다. 따라서, 충방전 사이클 특성을 더욱 우수한 것으로 할 수 있다.

활물질 박막으로서 리튬과 합금화하는 활물질로 이루어지는 박막을 이용하고, 집전체로서 리튬과 합금화하지 않는 재료로 이루어지는 집전체를 이용하는 경우, 집전체 성분의 확산에 의해, 리튬의 흡장/방출에 수반되는 집전체 근방의 박막 부분의 팽창/수축을 상대적으로 작게 할 수 있다. 따라서, 박막과 집전체와의 밀착 상태를 더욱 양호하게 유지할 수 있다.

박막에서의 집전체 성분의 농도는, 집전체 근방에서 높고, 박막 표면에 근접함에 따라 감소되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 농도 기울기를 갖음으로써, 집전체 근방에서는 박막의 팽창/수축이 억제되어, 박막과 집전체의 밀착 상태가 유지됨과 함께, 박막 표면 근방에서는 활물질의 양이 상대적으로 많아지기 때문에, 높은 충방전 용량을 유지할 수 있다.

확산된 집전체 성분은, 박막 내에서, 박막 성분과 금속간 화합물을 형성하지 않고서, 고용체를 형성하고 있는 것이 바람직하다. 여기서, 금속간 화합물이란, 금속끼리 특정한 비율로 화합된 특정한 결정 구조를 갖는 화합물을 말한다. 박막 성분과 집전체 성분이 박막 내에서, 금속간 화합물이 아니라, 고용체를 형성함으로써, 박막과 집전체와의 밀착 상태가 보다 양호해져서, 보다 높은 충방전 용량을 얻을 수 있다.

본 발명에서, 집전체 성분이 확산되어 있는 영역의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, $1\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.

본 발명에서 이용되는 집전체는, 그 위에 활물질 박막을 양호한 밀착성으로 형성할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 집전체의 구체 예로서는, 구리, 니켈, 스테인레스, 몰리브덴, 텅스텐, 및 탄탈 중에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.

집전체는 두께가 얇은 것이 바람직하며, 금속박인 것이 바람직하다. 집전체는 리튬과 합금화되지 않는 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하며, 특히 바람직한 재료로서는 구리를 들 수 있다. 집전체는 동박인 것이 바람직하며, 그 표면이 조면화된 동박인 것이 바람직하다. 이러한 동박으로서 는 전해 동박을 예로 들 수 있다. 전해 동박은, 예를 들면, 구리 이온이 용해된 전해액 중에 금속제의 드럼을 침지하여, 이것을 회전시키면서 전류를 흘림으로써, 드럼의 표면에 구리를 석출시켜, 이것을 박리하여 얻어지는 동박이다. 전해 동박의 한 면 또는 양면에는, 조면화 처리나 표면 처리가 이루어져 있어도 무방하다.

또한, 압연 동박의 표면에, 전해법에 의해 구리를 석출시켜, 표면을 조면화한 동박이어도 무방하다.

또한, 집전체 위에 중간층을 형성하고, 이 중간층 위에 활물질 박막을 형성하여도 된다. 이 경우, 중간층으로서, 활물질 박막 내에 확산되기 쉬운 성분을 포함하는 것이 바람직하며, 예를 들면 구리층이 바람직하다. 예를 들면, 표면이 조면화된 니켈박(전해 니켈박 등) 위에, 구리층을 형성한 집전체를 이용하여도 된다. 또한, 니켈박 위에 전해법에 의해 구리를 석출시켜, 이것에 의해서 조면화된 니켈박을 이용하여도 된다.

본 발명에서의 활물질 박막은, 예를 들면, 리튬과 화합물 혹은 고용체를 형성하는 재료로 형성할 수 있다. 이러한 재료로서, 주기율표 II B족, III B족, IV B족 및 V B족의 원소와 주기율표 4주기, 5주기 및 6주기의 전이 금속 원소의 산화물 및 황화물 중에서 선택되는 적어도 1종의 재료를 예로 들 수 있다.

본 발명에서, 리튬과 화합물 혹은 고용체를 형성하는 주기율표 II B족, III B족, IV B족 및 V B족의 원소로서는, 탄소, 알루미늄, 실리콘, 인, 아연, 갈륨, 게르마늄, 비소, 카드뮴, 인듐, 주석, 안티몬, 수은, 탈륨, 납 및 비스무스를 예로 들 수 있다. 또한, 주기율 4주기, 5주기 및 6주기의 전이 금속 원소는, 구체적으로는 스칸듐, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 테크네튬, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 카드뮴, 란타넘계 원소, 하프늄, 탄탈, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금 및 수은이다.

상기 원소 중에서도 탄소, 실리콘, 게르마늄, 주석, 납, 알루미늄, 인듐, 아연, 카드뮴, 비스무스 및 수은 중에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 실리콘 및/또는 게르마늄이다.

일반적으로, 실리콘은 결정성의 차이에 따라 비정질 실리콘, 미소 결정 실리콘, 다결정 실리콘 및 단결정 실리콘으로 대별된다. 본 발명에서의 「비정질 실리콘」은 다결정 실리콘 및 단결정 실리콘을 제외하고, 비정질 실리콘 및 미소 결정 실리콘을 의미한다. 비정질 실리콘은 라만 분광분석에서 결정 영역에 대응하는 520cm^{-1} 근방의 피크가 실질적으로 검출되지 않는 것이다. 미소 결정 실리콘은 라만 분광분석에서 결정 영역에 대응하는 520cm^{-1} 근방의 피크와, 비정질 영역에 대응하는 480cm^{-1} 근방의 피크가 모두 실질적으로 검출되는 것이다. 따라서, 미소 결정 실리콘은 결정 영역과 비정질 영역으로 실질적으로 구성된다. 다결정 실리콘 및 단결정 실리콘은, 라만 분광분석에서, 비정질 영역에 대응하는 480cm^{-1} 근방의 피크가 실질적으로 검출되지 않는다.

본 발명에서 활물질 박막으로서 이용하는 실리콘 박막으로서, 미소 결정 실리콘 박막 및 비정질 실리콘 박막이 바람직하다.

또한, 본 발명에서 이용하는 바람직한 활물질 박막으로서, 상기한 실리콘 박막 이외에 게르마늄 박막 및 실리콘 게르마늄 합금 박막을 예로 들 수 있다. 게르마늄 박막으로서, 미소 결정 게르마늄 박막 및 비정질 게르마늄 박막이 바람직하게 이용된다. 실리콘 게르마늄 합금 박막으로서, 미소 결정 실리콘 게르마늄 합금 박막 및 비정질 실리콘 게르마늄 박막이 바람직하게 이용된다. 게르마늄 박막 및 실리콘 게르마늄 합금 박막의 미소 결정 및 비정질은, 상기한 실리콘 박막과 마찬가지로 하여 정할 수 있다. 실리콘, 게르마늄에 대해서는 후술하는 실시예에서 기재하는 바와 같이 양호한 결과가 얻어지고 있다. 실리콘, 게르마늄은 임의의 비율로 고체 용융되므로, 실리콘 게르마늄 합금에 대해서도 마찬가지로의 효과를 기대할 수 있다.

본 발명에서, 박막은, 그 두께 방향으로 형성된 빈틈에 의해서 기둥 형상으로 분리되어 있고, 또한 그 기둥 형상 부분의 바닥부가 집전체와 밀착되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 박막의 두께 방향에서, 적어도 두께의 1/2 이상의 부분이, 빈틈에 의해서 기둥 형상으로 분리되어 있는 것이 바람직하다.

상기 빈틈은, 박막의 팽창/수축에 의해 형성되는 것이 바람직하며, 이러한 박막의 팽창/수축은, 예를 들면 박막의 충방전 반응에 의해 주어진다. 따라서, 상기 빈틈은, 전지를 조립한 후의 충방전 반응에 의해 형성되어도 되고, 전지를 조립하기 전의 충방전 반응에 의해 형성되어도 된다. 이러한 빈틈을 충방전 이전에 박막에 사전에 형성시키는 방법으로서, 전지를 조립하기 전에, 전극의 박막에 리튬 등을 흡장시킨 후 방출시키는 등의 방법에 의해, 박막의 체적을 팽창시킨 후 수축시켜 형성할 수 있다. 또한, 포토리소그래피법에 의해 패터닝한 레지스트막 등을 이용하여, 기둥 형상으로 박막을 형성함으로써, 빈틈에 의해서 기둥 형상으로 분리된 박막으로 하여도 무방하다.

박막의 표면에 요철이 형성되어 있는 경우, 상기 빈틈은 그 박막 표면의 요철의 골부로부터 집전체를 향해 두께 방향으로 형성되어 있어도 된다. 또한, 박막 표면의 요철은, 집전체 표면의 요철에 대응하여 형성되어 있어도 된다. 즉, 표면에 요철을 갖는 집전체를 이용하여, 그 위에 박막을 형성함으로써, 박막의 표면에 요철을 부여할 수 있다.

또한, 박막의 기둥 형상 부분의 윗쪽의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 둥근 형상인 것이 바람직하다.

또한, 상기 빈틈은, 박막에 사전에 형성된 저밀도 영역을 따라 두께 방향으로 형성된 것이어도 된다. 이러한 저밀도 영역은, 예를 들면 면 방향으로 그물 형상으로 어어져 있고, 또한 집전체를 향해 두께 방향으로 연장되어 있다.

본 발명에서, 활물질 박막을 집전체 위에 형성하는 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, CVD법, 스퍼터링법, 증착법, 용사법 또는 도금법 등을 들 수 있다. 이들 박막 형성 방법 중에서도, CVD법, 스퍼터링법, 및 증착법이 특히 바람직하게 이용된다.

본 발명에서의 활물질 박막에는, 불순물이 도핑되어 있어도 된다. 이러한 불순물로서는, 예를 들면, 인, 알루미늄, 비소, 안티몬, 붕소, 칼륨, 인듐, 산소, 질소 등의 주기율표 III족, IV족, V족, VI족의 원소를 예로 들 수 있다.

또한, 본 발명에서의 활물질 박막은, 복수의 층을 적층하여 형성되어 있어도 된다. 적층된 각층에서는, 조성, 결정성, 불순물 농도 등이 달라도 무방하다. 또한, 박막의 두께 방향으로 경사 구조를 갖는 것이어도 된다. 예를 들면, 조성, 결정성, 불순물 농도 등을 두께 방향으로 변화시킨 경사 구조로 할 수 있다.

본 발명에서의 활물질 박막은, 리튬과 합금을 형성함으로써 리튬을 흡장하는 활물질 박막인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서의 활물질 박막에는, 사전에 리튬이 흡장 또는 첨가되어 있어도 된다. 리튬은, 활물질 박막을 형성할 때에 첨가하여도 된다. 즉, 리튬을 함유하는 활물질 박막을 형성함으로써, 활물질 박막에 리튬을 첨가하여도 된다. 또한, 활물질 박막을 형성한 후에, 활물질 박막에 리튬을 흡장 또는 첨가시켜도 된다. 활물질 박막에 리튬을 흡장 또는 첨가시키는 방법으로서, 전기 화학적으로 리튬을 흡장 또는 첨가시키는 방법을 예로 들 수 있다.

또한, 본 발명의 활물질 박막의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 20 μ m 이하의 두께로 할 수 있다. 또한, 높은 충방전 용량을 얻기 위해서는, 두께는 1 μ m 이상인 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 상술한 바와 같이, 집전체와 박막과의 밀착성을 향상시키기 위해서, 집전체와 박막 사이에 중간층을 형성하여도 된다. 이러한 중간층의 재료로서는, 집전체 재료 및 활물질 재료간에서 합금을 형성하는 물질이 바람직하게 이용된다.

본 발명의 리튬 전지는, 상기 본 발명의 전극으로 이루어지는 음극과, 양극과, 전해질을 구비하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서, 「리튬 전지」는 리튬 1차전지 및 리튬 2차 전지를 포함한다. 따라서, 본 발명의 전극은, 리튬 1차전지용 및 리튬 2차 전지용으로 이용될 수 있다.

본 발명의 리튬 2차 전지는, 상기 본 발명의 전극으로 이루어지는 음극과, 양극과, 비수전해질을 구비하는 것을 특징으로 한다.

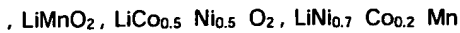
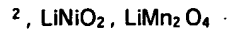
본 발명의 리튬 2차전지에 이용하는 전해질의 용매는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트 등의 고리 형상 카르보네이트와, 디메틸카르보네이트, 메틸에틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등의 체인 형상 카르보네이트와의 혼합 용매가 예시된다. 또한, 상기 고리 형상 카르보네이트와, 1, 2-디메톡시에탄, 1, 2-디에톡시에탄 등의 에테르계 용매나, γ -부티롤락톤, 설포란, 아세트산메틸 등의 체인 형상 에스테르 등과의 혼합 용매도 예시된다. 또한, 전해질의 용질로서는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3

, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2$

$)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, Li_2B_{12}

Cl_{12} 등 및 이들의 혼합물이 예시된다. 또한, 전해질로서 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴 등의 폴리머 전해질에 전해액을 함유한 겔형상 폴리머 전해질이나, LiI , Li_3N 등의 무기 고체 전해질이 예시된다. 본 발명의 리튬 2차전지의 전해질은 이온 도전성을 발현시키는 용매로서의 Li 화합물과 이것을 용해/유지하는 용매가 전지의 충전 시나 방전 시 혹은 보존 시의 전압으로 분해하지 않는 한 제약없이 이용할 수 있다.

본 발명의 리튬 2차전지의 양극 활물질로서는 LiCoO



0.1 O₂ 등의 리튬 함유 전이 금속 산화물이나, MnO₂ 등의 리튬을 함유하지 않은 금속 산화물이 예시된다. 또한, 이 밖에도, 리튬을 전기 화학적으로 삽입/이탈하는 물질이면 제한없이 이용할 수 있다.

본 발명의 전극은 리튬 이외의, 나트륨이나 칼륨 등의 알칼리 금속이나, 마그네슘이나 칼슘 등의 알칼리토류 금속을 흡장/방출하는 전극 활물질을 이용하는 비수전해질 전지 및 비수전해질 2차전지의 전극으로서도 이용할 수 있다고 생각된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에서 제작한 리튬 2차전지를 나타내는 단면 모식도.

도 2는 본 발명에 따른 일 실시예의 전극의 충방전 이전 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 2000배).

도 3은 본 발명에 따른 일 실시예의 전극의 충방전 이전 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 5000배).

도 4는 본 발명에 따른 일 실시예의 전극의 충방전 이후 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 500배).

도 5는 본 발명에 따른 일 실시예의 전극의 충방전 이후 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 2500배).

도 6은 본 발명에 따른 일 실시예의 전극의 실리콘 박막을 윗쪽에서 본 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).

도 7은 본 발명에 따른 일 실시예의 전극의 실리콘 박막을 윗쪽에서 본 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 5000배).

도 8은 본 발명에 따른 일 실시예의 전극의 실리콘 박막을 약간 경사진 방향에서 본 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).

도 9는 본 발명에 따른 일 실시예의 전극의 실리콘 박막을 약간 경사진 방향에서 본 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 5000배).

도 10은 본 발명의 일 실시예에서 실리콘 박막에 빈틈이 형성되어, 기둥 형상으로 분리되는 상태를 나타내는 모식적 단면도.

도 11은 본 발명에 따른 전극 a3의 실리콘 박막의 단면을 나타내는 투과형 전자현미경 사진(배율 12500배).

도 12는 본 발명에 따른 전극 a6의 실리콘 박막의 단면을 나타내는 투과형 전자현미경 사진(배율 25000배).

도 13은 도 11에 도시한 전자현미경 사진을 모식적으로 나타내는 도면.

도 14는 도 12에 도시한 전자현미경 사진을 모식적으로 나타내는 도면.

도 15는 본 발명에 따른 전극 a3의 실리콘 박막의 표면을 윗쪽에서 본 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).

도 16은 본 발명에 따른 전극 a6의 실리콘 박막의 표면을 윗쪽에서 본 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).

도 17은 본 발명에 따른 전극 a6의 실리콘 박막의 깊이 방향의 구성 원소의 농도 분포를 나타내는 도면.

도 18은 본 발명의 실시예에서 진공 증착법에 의해 박막을 형성하는 장치의 구성을 나타내는 모식도.

도 19는 본 발명에 따른 전극 a7의 충방전 이전 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 2000배).

도 20은 본 발명에 따른 전극 a7의 충방전 이전 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 10000배).

도 21은 본 발명에 따른 전극 a8의 충방전 이전 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 2000배).

도 22는 본 발명에 따른 전극 a8의 충방전 이전 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 10000배).

도 23은 본 발명에 따른 전극 a7의 충방전 이후 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 500배).

도 24는 본 발명에 따른 전극 a7의 충방전 이후 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 2500배).

도 25는 본 발명에 따른 전극 a8의 충방전 이후 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 500배).

도 26은 본 발명에 따른 전극 a8의 충방전 이후 상태를 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 2500배).

도 27은 본 발명에 따른 전극 a7의 충방전 이후의 게르마늄 박막의 상태를 윗쪽에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).

도 28은 본 발명에 따른 전극 a7의 충방전 이후의 게르마늄 박막의 상태를 윗쪽에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 5000배).

도 29는 본 발명에 따른 전극 a7의 충방전 이후의 게르마늄 박막의 상태를 약간 경사진 방향에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).

도 30은 본 발명에 따른 전극 a7의 충방전 이후의 게르마늄 박막의 상태를 약간 경사진 방향에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 5000배).

도 31은 본 발명에 따른 전극 a8의 충방전 이후의 게르마늄 박막의 상태를 윗쪽에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).

- 도 32는 본 발명에 따른 전극 a8의 충방전 이후의 게르마늄 박막의 상태를 윗쪽에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 5000배).
- 도 33은 본 발명에 따른 전극 a8의 충방전 이후의 게르마늄 박막의 상태를 약간 경사진 방향에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).
- 도 34는 본 발명에 따른 전극 a8의 충방전 이후의 게르마늄 박막의 상태를 약간 경사진 방향에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 5000배).
- 도 35는 본 발명에 따른 전극 a7의 충방전 이전의 게르마늄 박막의 상태를 윗쪽에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).
- 도 36은 본 발명에 따른 전극 a8의 충방전 이전의 게르마늄 박막의 상태를 윗쪽에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).
- 도 37은 본 발명에 따른 전극 a7의 게르마늄 박막의 깊이 방향의 구성 원소의 농도 분포를 나타내는 도면.
- 도 38은 본 발명에 따른 전극 a8의 게르마늄 박막의 깊이 방향의 구성 원소의 농도 분포를 나타내는 도면.
- 도 39는 본 발명에 따른 충방전 이전의 전극 a11의 단면을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 2000배).
- 도 40은 본 발명에 따른 충방전 이전의 전극 a11의 단면을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(배율 10000배).
- 도 41은 본 발명에 따른 충방전 이전의 전극 a11의 실리콘 박막을 윗쪽에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).
- 도 42는 본 발명에 따른 충방전 이후의 전극 a11의 실리콘 박막을 윗쪽에서 본 주사형 전자현미경 사진(배율 1000배).
- 도 43은 동박과 실리콘 박막의 계면 부근을 나타내는 투과형 전자현미경 사진(배율 50만배).
- 도 44는 동박과 실리콘 박막의 계면 부근을 나타내는 투과형 전자현미경 사진(배율 100만배).
- 도 45는 전극 c1에서의 혼합층의 깊이 방향의 구리 및 수소 농도 분포를 나타내는 도면.
- 도 46은 전극 c3에서의 혼합층의 깊이 방향의 구리 및 수소 농도 분포를 나타내는 도면.

<발명을 실시하기 위한 최량의 형태>

이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세히 설명하겠지만, 본 발명은 하기의 실시예에 한정되는 것이 아니라, 그 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절하게 변경하여 실시하는 것도 가능하다.

(실험 1)

[음극의 제작]

기관으로서 압연 동박(두께가 18 μ m)을 이용하고, 원료 가스로서 실란(SiH_4)을 이용하고, 캐리어 가스로서 수소 가스를 이용하여, CVD법에 의해 동박 위에 미소 결정 실리콘 박막을 형성하였다. 구체적으로는, 반응실 내의 히터 위에 기관으로서의 동박을 설치하고, 진공 배기 장치에 의해 반응실 내의 압력을 1Pa 이하까지 배기하였다. 그 후, 원료 가스인 실란(SiH_4) 및 캐리어 가스인 수소(H_2) 가스를, 원료 가스 도입 포트로부터 도입하고, 히터로 기관을 180 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하였다. 진공 배기 장치에 의해 진공도를 반응 압력이 되도록 조정하고, 고주파 전원으로 고주파를 여기하며, 그 고주파를 전극으로부터 도입하여 글로 방전(glow discharge)을 야기시켰었다. 상세한 박막 형성 조건을 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에서의 유량 단위 sccm은 0 $^{\circ}\text{C}$, 1기압(101.33kPa)의 1분간당 체적 유량($\text{cm}^3/\text{분}$)으로서, "Standard Cubic Centimeters Per Minute"의 약어이다.

[표 1]

항목	성막시
원료가스(SiH_4)유량	10sccm
캐리어가스(H_2) 유량	200sccm
기관 온도	180 $^{\circ}\text{C}$
반응 압력	40Pa
고주파 전력	555W

미소 결정 실리콘 박막의 막 두께가 약 10 μ m가 될 때까지 상기 조건으로 퇴적시켰었다. 이것을, 전자현미경(200만배)으로 관찰하면 미소한 결정 입자로 이루어지는 결정 영역의 주위에 비결정 영역이 배치된 상태로써, 비결정인 것을 확인할 수 있었다. 다음에, 얻어진 샘플을 직경 17mm가 되도록 편칭하여, 전극 a1을 얻었다. 전극 a1과 동일한 것을 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 열 처리하여, 전극 a2로 하였다.

또한, 비교를 위해, 시판중인 단결정 실리콘 분말(입자경 10 μ m)이 90 중량부, 결합제로서의 폴리테트라플루오로에틸렌이 10 중량부가 되도록 혼합하고, 이것을 직경 17mm의 금형으로 프레스하여 가압 성형하여, 펠릿 형상의 전극 b1을 얻었다.

[양극의 제작]

출발 원료로서, Li_2CO_3 및 CoCO_3 을 이용하여, Li:Co의 원자비가 1:1이 되도록 칭량하여 유발(mortar)로 혼합하고, 이것을 직경 17mm의 금형으로 프레스하여 가압 성형한 후, 공기 중에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 소성하여, LiCoO_2 의 소성체를 얻었다. 이것을 유발로 평균 입자경 20 μ m가 될 때까지 분쇄하였다.

얻어진 LiCoO_2 분말이 80 중량부, 도전제로서의 아세틸렌블랙이 10 중량부, 결합제로서의 폴리테트라플루오로에틸렌이 10 중량부가 되도록 혼합하고, 직경 17mm의 금형으로 프레스하여 가압 성형하여, 펠릿 형상의 양극을 제작하였다.

[전해액의 제작]

에틸렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트의 등체적 혼합 용매에, LiPF_6 를 1몰/리터 용해하여 전해액을 제작하고, 이것을 이하의 전지 제작에서 이용하였다.

[전지의 제작]

상기한 전극 a1, a2 및 b1을 음극으로서 이용하고, 상기 양극 및 전해액을 이용하여, 평평형 리튬 2차전지를 제작하였다.

도 1은 제작한 리튬 2차전지의 단면 모식도로서, 양극(1), 음극(2), 세퍼레이터(3), 양극 용기(4: positive can), 음극 용기(5: negative can), 양극 집전체(6), 음극 집전체(7) 및 폴리로플렌체의 절연 패키징(8) 등으로 이루어진다.

양극(1) 및 음극(2)은 세퍼레이터(3)를 통해 서로 대향하고 있다. 이들은 양극 용기(4) 및 음극 용기(5)가 형성하는 전지 케이스 내에 수납되어 있다. 양극(1)은 양극 집전체(6)를 통해 양극 용기(4)에 접속되고, 음극(2)은 음극 집전체(7)를 통해 음극 용기(5)에 접속되어, 2차전지로서의 충전 및 방전이 가능한 구조로 되어 있다.

전극 a1을 음극으로서 이용한 것을 전지 A1로 하고, 전극 a2를 음극으로서 이용한 것을 전지 A2로 하며, 전극 b1을 음극으로서 이용한 것을 전지 B1로 하였다.

[충방전 사이클 수명 특성의 측정]

25℃에서 전류값 100 μA 로 음극 용량이 2000mAh/g가 될 때까지 충전한 후 방전하고, 이것을 1사이클의 충방전으로 하여, 각 전지에 대하여 50사이클째의 용량 유지율을 측정하였다. 또, 2000mAh/g까지 충전되지 않은 B1 전지에 대해서는, 4.2V까지 충전한 후, 방전함으로써 사이클 시험을 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2에는, 각 전지의 음극 활물질의, SIMS 측정에 의해 얻어진 수소 농도, 라만 분광분석에 의한 480 cm^{-1} 근방/520 cm^{-1} 근방의 피크 강도비, 및 X선 회절 스펙트럼과 Scherrer의 식에 의해 산출된 결정 입경을 함께 나타내었다. 또한, 전지 B1의 결정 입경은 분말의 입자경과 거의 동일하다고 생각되기 때문에 분말의 입자경을 나타낸다.

[표 2]

전지	50사이클째의 용량 유지율	수소함유율	피크강도비 (480 cm^{-1} / 520 cm^{-1})	결정입경
A1	85%	4%	0.1	1nm
A2	78%	0.01%	0.1	1nm
B1	5%	0%	0	10 μm

표 2에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 따른 전지 A1 및 A2는 비교용 전지 B1에 비해 현저하게 높은 용량 유지율을 보이고 있다.

이상과 같이, 미소 결정 실리콘 박막을 음극 활물질로서 이용함으로써, 리튬 2차전지의 충방전 사이클 특성이 현저히 개선되어 있다. 미소 결정 실리콘 박막에서, 리튬을 흡장/방출할 때의 팽창/수축이 완화되어 있기 때문에, 음극 활물질의 미세 분말화를 억제할 수가 있어, 집전 특성의 악화를 억제하고 있다고 생각된다.

(실험 2)

기관인 집전체로서 전해 동박(두께가 18 μm)을 이용하는 것 이외에는, 상기 실험 1의 전지 A1과 마찬가지로 하여, 전해 동박 위에 미소 결정 실리콘 박막(두께가 약 10 μm)을 형성하여 전극 a3을 제작하고, 이것을 이용하여 전지 A3을 제작하였다.

또한, 실험 1에서 이용한 압연 동박의 표면을 에머리 연마지 #400 또는 #120으로 1분간 연마 처리한 동박을 제작하고, 이들 동박을 기관인 집전체로서 이용하는 것 이외에는, 상기 실험 1의 전지 A1과 마찬가지로 하여, 동박 위에 미소 결정 실리콘 박막(두께가 약 10 μm)을 형성하여 전극을 제작하였다. 에머리 연마지 #400으로 연마한 것을 전극 a4로 하고, 에머리 연마지 #120으로 연마한 것을 전극 a5로 하였다. 이들을 이용하여 전지 A4 및 A5를 상기 실험 1과 마찬가지로 하여 제작하였다.

이들 전지 A3~A5와 상기 실험 1에서 제작한 전지 A1 및 전지 B1에 대하여, 상기 실험 1과 마찬가지로의 충방전 사이클 조건에서, 충방전 사이클 시험을 행하고, 10사이클째의 용량 유지율을 구하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다. 또, 표 3에는, 전지 A1 및 전지 B1의 집전체인 동박 및 전지 A3~A5의 집전체인 동박의 표면 거칠기 Ra 및 국부산정의 평균 간격 S를 함께 나타낸다.

동박의 표면 거칠기 Ra 및 국부산정의 평균 간격 S는 침 접촉식 표면 형상 측정기 Dektak ST(일본진공기술사 제조)를 이용하여, 측정 거리를 2.0mm로 설정하여 측정하였다. 표면 거칠기 Ra의 계산은 굴곡 부분의 보정 후에 행하였다. 굴곡 보정에 이용한 보정값은, 저역 통과=200 μm , 고역 통과=20 μm 이다. 표면 거칠기 Ra는 자동 계산된 값이고, 국부산정의 평균 간격 S는 차트로부터 판독한 값이다.

[표 3]

전지	10사이클째의 용량 유지율	집전체(동박)	
		표면거칠기 Ra(μm)	평균 간격 S(μm)
A1	97%	0.037	14
A3	99%	0.188	11
A4	98%	0.184	9
A5	99%	0.223	8
B1	20%	0.037	14

표 3에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 표면 거칠기 Ra의 값이 큰 동박을 집전체로서 이용한 전지 A3~A5는, 표면 거칠기 Ra의 값이 작은 동박을 이용한 전지 A1에 비해, 10사이클째의 용량 유지율이 향상되어 있는 것을 알 수 있다. 이것은 표면 거칠기 Ra의 값이 큰 동박을 집전체로서 이용함으로써, 집전체와 활물질과의 밀착성이 향상되고, 리튬을 흡장/방출할 때의 활물질의 팽창/수축에 의한 활물질의 구조 변화의 영향을 저감할 수 있기 때문이라고 생각된다.

(실험 3)

상기 실험 1에서 제작한 전지 A1 및 상기 실험 2에서 제작한 전지 A3에 대하여, 상기 실험 1과 마찬가지로의 충방전 사이클 조건에서, 충방전 사이클 시험을 더욱 행하여, 30사이클째의 용량 유지율을 구하였다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

전지	30사이클째의 용량 유지율
A1	91%
A3	97%

표 4에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 30사이클째에서도, 전지 A1 및 전지 A3은 양호한 용량 유지율을 보이고 있다. 특히, 표면 거칠기 Ra의 값이 큰 동박을 집전체로서 이용한 전지 A3이 양호한 용량 유지율을 보이고 있다.

그래서, 전지 A3에 이용한 전극 a3의 실리콘 박막의 상태를 전자현미경으로 관찰하였다. 우선, 전지에 내장하기 전의 상태, 즉 충방전 이전 상태의 전극 a3을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 도 2 및 도 3은, 각각 충방전 이전 전극 a3을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)이다. 도 2의 배율은 2000배이고, 도 3의 배율은 5000배이다.

샘플은 전극을 수지로 매립하고, 이것을 슬라이스한 것을 이용하였다. 도 2에서 왼쪽 단부 및 아래쪽 단부에 관찰되는 층과 도 3에서 왼쪽 단부에 관찰되는 층은, 이 매립 수지의 층이다.

도 2 및 도 3에서, 약간 밝은 부분은 동박의 부분을 나타내며, 동박 위에 약간 어두운 부분으로서 실리콘 박막(두께가 약 10 μ m)이 형성되어 있다. 도 2 및 도 3에 도시한 바와 같이, 동박의 표면에는 요철이 형성되어 있고, 특히 볼록부는 송곳 형상으로 되어 있다. 그리고 그 위에 형성된 실리콘 박막의 표면에도, 동박의 요철과 마찬가지로의 요철이 형성되어 있다. 따라서, 실리콘 박막 표면의 요철은, 동박 표면의 요철에 의해 형성되어 있다고 생각된다.

다음에, 상기한 30사이클 이후의 전지 A3으로부터 추출한 전극 a3에 대하여 마찬가지로 하여 수지로 매립하여 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 또, 전극 a3은 방전 후에 추출하였다. 따라서, 관찰한 전극 a3은 방전 이후 상태의 것이다.

도 4 및 도 5는, 이 방전 이후의 전극 a3을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)이다. 도 4의 배율은 500배이고, 도 5의 배율은 2500배이다.

도 4 및 도 5에 도시한 바와 같이, 실리콘 박막에는, 그 두께 방향으로 빈틈이 형성되고, 이 빈틈에 의해 실리콘 박막이 기둥 형상으로 분리되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 빈틈은 두께 방향으로 형성되어 있지만, 면 방향으로 거의 형성되어 있지 않고, 기둥 형상 부분의 바닥부는 집전체인 동박과 밀착되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 기둥 형상 부분의 윗쪽부는 둥근 형상이고, 충방전 이전의 실리콘 박막 표면의 요철의 골부로부터 빈틈이 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

또한, 충방전 이후의 전극 a3의 실리콘 박막의 표면을, 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 도 6 및 도 7은 실리콘 박막의 표면을 윗쪽에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)으로서, 도 6의 배율은 1000배, 도 7의 배율은 5000배이다. 도 8 및 도 9는 실리콘 박막의 표면을 약간 경사진 방향에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)으로서, 도 8의 배율은 1000배, 도 9의 배율은 5000배이다.

도 6 내지 도 9에 도시한 바와 같이, 실리콘 박막의 기둥 형상 부분의 주위에는 빈틈이 형성되어 있고, 인접하는 기둥 형상 부분 사이에 간극이 형성되어 있다. 이 때문에, 충전 시에는 실리콘 박막이 리튬을 흡장하고, 기둥 형상 부분이 팽창하여 그 체적이 증가하여도, 기둥 형상 부분의 주위에 형성된 간극에 의해, 이 체적 증가에 의한 응력을 흡수할 수 있다고 생각된다. 또한, 방전 시에는 실리콘 박막의 기둥 형상 부분이 리튬을 방출하여 수축하기 때문에, 다시 체적이 감소하여, 기둥 형상 부분의 주위에 간극이 형성되는 것이라고 생각된다. 이러한 실리콘 박막의 기둥 형상 구조에 의해, 충방전 시의 활물질의 팽창/수축에 의해 생기는 응력을 완화할 수 있는 것으로 생각된다.

또한, 실리콘 박막에 빈틈이 형성되어 기둥 형상으로 분리됨으로써, 전해액과의 접촉 면적이 대폭 증가한다. 또한, 기둥 형상 부분이 거의 동일한 정도의 크기로 각각 형성되어 있기 때문에, 리튬의 흡장/방출을 수반하는 충방전 반응이 활물질 박막 내에서 효율적으로 이루어지는 것으로 생각된다.

또한, 도 4 및 도 5에 도시한 바와 같이, 실리콘 박막의 각 기둥 형상 부분은 집전체와 밀착하고 있기 때문에, 활물질이 집전체에 양호한 상태에서 전기적으로 접속되어 있어, 충방전 반응을 효율적으로 행할 수 있는 것으로 생각된다.

또한, 도 6 내지 도 9에 도시한 바와 같이, 기둥 형상 부분의 윗쪽부는 둥근 형상을 갖고 있다. 따라서, 전류의 집중이 생기기 어려워, 리튬 금속의 석출 반응 등이 생기기 어려운 전극 구조로 되어 있다.

도 10은 동박 위에 형성된 실리콘 박막에 빈틈이 형성되어, 기둥 형상으로 분리되는 공정을 나타내는 모식적 단면도이다.

도 10의 (a)에 도시한 바와 같이, 동박(10)의 표면(10a)에는 요철이 형성되어 있다. 이러한 요철은 표면 거칠기 Ra의 값이 큰 동박일수록 보다 큰 요철이 된다.

도 10의 (b)는 동박(10)의 요철이 형성된 표면(10a) 위에, 비결정 실리콘 박막(11)을 퇴적한 상태를 나타낸다. 실리콘 박막(11)의 표면(11a)은 동박(10)의 표면(10a)의 요철의 영향을 받아, 동박(10)의 표면(10a)의 요철과 마찬가지로 요철을 갖고 있다. 충방전 이전에서는, 도 10의 (b)에 도시한 바와 같이, 실리콘 박막(11)은 연속된 박막이다. 이러한 상태에서, 충전을 행하면, 실리콘 박막(11) 내에 리튬이 흡장되어, 실리콘 박막(11)의 체적이 팽창한다. 이 때의 실리콘 박막(11)의 팽창은 박막의 면 방향 및 두께 방향으로 모두 생긴다고 생각되지만, 그에 대한 상세한 것은 명백하지 않다. 다음에, 방전 반응 시에는 실리콘 박막(11)으로부터 리튬이 방출되어, 체적이 수축된다. 이 때, 실리콘 박막(11) 내에서는 인장 응력이 생긴다. 이러한 응력은 필시 실리콘 박막(11)의 표면(11a)의 요철의 골부(11b)에 집중되고, 이 때문에, 도 10의 (c)에 도시한 바와 같이, 골부(11b)를 기점으로 하여, 두께 방향으로 빈틈(12)이 형성되는 것이라고 생각된다. 이와 같이 형성된 빈틈(12)에 의해 응력이 개방되어, 실리콘 박막(11)이 동박(10)으로부터 박리되지 않고, 실리콘 박막(11)이 수축하는 것이라고 생각된다.

이상과 같이 하여 기둥 형상으로 분리된 실리콘 박막은, 그 후의 충방전 사이클에서도, 상술한 바와 같이, 기둥 형상 부분의 주위에 형성된 간극에 의해, 활물질의 팽창/수축에 의해 생기는 응력이 완화되기 때문에, 활물질이 집전체로부터 박리되지 않고 충방전 사이클을 반복할 수 있는 것으로 생각된다.

또한, 상기 실리콘 박막에 빈틈이 형성되는 메카니즘에 대하여 검토하기 위해서, 전해 동박 위에 막 두께가 약 10 μ m인 미소 결정 실리콘 박막을 형성한 전극 a3에 대하여 투과형 전자현미경으로 관찰하였다. 도 11은, 충방전 이전의 전극 a3의 단면을 나타내는 투과형 전자현미경 사진(배율 12500배)이다. 관찰한 샘플은, 전극을 수지로 매립하고, 이것을 슬라이스한 것을 이용하였다.

도 13은, 도 11에 도시한 투과형 전자현미경 사진을 모식적으로 나타내는 도면이다. 도 11에 도시한 투과형 전자현미경 사진에서는, 도 13에 도시한 바와 같이 전해 동박(10)의 표면(10a) 위에 실리콘 박막(11)이 형성되어 있다. 또한, 투과형 전자현미경 사진에서는 실리콘 박막(11)은 동박(10)보다도 밝은 부분으로서 도시되어 있다. 도 11에 도시된 실리콘 박막(11)을 관찰하면, 실리콘 박막(11)의 표면(11a)의 요철의 골부(11b)와, 동박(10)의 표면(10a)의 요철의 골부(10b)를 연결하는 영역에 의해 밝은 부분이 관찰된다. 도 13에서는, 이 밝은 부분을 A, B 및 C로서 일점쇄선으로 도시하고 있다. 특히 A로 나타내는 영역에서 밝은 부분이 보다 명확하게 관찰되고 있다. 이들 영역은, 실리콘 박막(11)에서 밀도가 낮은 영역, 즉 저밀도 영역이라고 생각된다. 이 저밀도 영역에 대하여 더욱 상세히 관찰하기 위해서, 전극 a3과 마찬가지로의 조건에서 전해 동박 위에 막 두께가 약 2 μ m인 미소 결정 실리콘 박막을 형성한 전극 a6을 제작하였다.

도 12는, 이 전극 a6을 상기와 마찬가지로 하여 투과형 전자현미경으로 관찰했을 때의 투과형 전자현미경 사진이다. 도 12에서, 배율은 25000배이다. 도 14는, 도 12에 도시한 투과형 전자현미경 사진을 모식적으로 나타내는 도면이다. 도 12로부터 명백한 바와 같이, 전극 a6에서도, 실리콘 박막(11)의 표면(11a)의 요철의 골부(11b)와, 동박(10)의 표면(10a)의 요철의 골부(10b)를 연결하는 영역 D에서 저밀도 영역이 관찰된다. 더욱 상세하게 도 12의 사진을 관찰하면, 도 14에서 화살표로 나타내는 방향으로 연장되는 미세한 선이 실리콘 박막(11) 중에 관찰된다. 이 선은, 필시 실리콘 박막의 성장에 수반되어 형성되는 것이라고 생각된다. 따라서, 실리콘 박막(11)은 동박(10)의 표면(10a)에 대하여 대략 수직 방향으로 성장하는 것이라고 생각된다. 그리고, 이러한 방향으로 성장하는 실리콘 박막의 층은, 인접하는 동박 표면의 경사면 위에 퇴적하여 성장하는 층과 영역 D의 부분에서 서로 충돌되고, 그 결과로서 영역 D의 부분에 저밀도 영역이 형성되는 것이라고 생각된다. 이러한 실리콘 박막층의 충돌 현상이 박막 형성이 완료될 때까지 계속되어, 저밀도 영역이 실리콘 박막의 표면까지 계속해서 형성되는 것이라고 생각된다.

도 15는 전극 a3의 표면을 윗쪽에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)이다. 도 15에 도시한 전극 a3은 충방전 이전 상태의 것이다. 도 15의 배율은 1000배이다. 도 15에서, 밝은 부분은 실리콘 박막 표면의 볼록부이고, 그 주위의 어두운 부분은 실리콘 박막 표면의 골부이다. 도 15에 도시한 바와 같이, 실리콘 박막 표면의 골부는 그물 형상으로 이어져 있다. 따라서, 실리콘 박막에서의 상기 저밀도 영역은, 면 방향으로 그물 형상으로 이어져 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 그물 형상의 저밀도 영역은, 도 11 및 도 13에 도시한 바와 같이, 집전체를 향해 두께 방향으로 더 연장되어 있다. 또, 도 15에서의 어두운 부분이 빈틈(공극)이 아닌 것은, 도 2 및 도 3에 도시한 주사형 전자현미경 사진에서 두께 방향으로 빈틈(공극)이 관찰되지 않는 점으로부터 자명하다.

도 16은, 충방전 이전 상태의 전극 a6의 표면을 윗쪽에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)으로서, 배율은 1000배이다. 도 16으로부터 명백한 바와 같이, 전극 a6에서도 골부가 그물 형상으로 이어져 있고, 따라서 저밀도 영역이 면 방향으로 그물 형상으로 이어져 있는 것을 알 수 있다.

도 17은, 전극 a6에서의 실리콘 박막의 깊이 방향에서의 구성 원소의 농도 분포를 나타내는 도면이다. 구성 원소의 농도 분포는 SIMS에 의해 O₂⁻를 스퍼터원으로 이용하여, 구리 원소(⁶³Cu⁺) 및 실리콘 원소(Si²⁺)의 농도를 측정함으로써 행하였다. 도 17에서 횡축은 실리콘 박막 표면으로부터의 깊이(μ m)를 나타내며, 종축은 각 구성 원소의 강도(카운트 수)를 나타낸다.

도 17로부터 명백한 바와 같이, 집전체 근방에서는 실리콘 박막에 집전체 성분인 구리(Cu)가 확산되어 있고, 실리콘 박막의 표면에 근접함에 따라 집전체 성분인 구리(Cu)의 농도가 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 구리(Cu)의 농도가 연속적으로 변화하고 있기 때문에, 구리(Cu)가 확산되어 있는 영역에서는, 실리콘과 구리의 금속간 화합물이 아니라, 실리콘과 구리의 고용체가 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

이상의 것을 고려하면, 충방전에 의한 실리콘 박막의 팽창/수축에 의해 실리콘 박막에 두께 방향의 빈틈이 형성되는 메카니즘은 이하와 같다고 생각된다. 즉, 도 10을 참조하여 설명한 바와 같이, 실리콘 박막의 체적의 팽창/수축에 의해 생기는 응력은 실리콘 박막 표면의 요철의 골부에 집중됨과 함께, 이 골부로부터 아래쪽의 집전체를 향해 저밀도 영역이 사전에 존재하고 있고, 이 저밀도 영역이 기계적 강도가 낮은 부분이기 때문에, 이 저밀도 영역을 따라 빈틈(공극)이 형성되는 것이라고 생각된다.

또한, 도 17에 도시한 바와 같이, 실리콘 박막 내에는 집전체의 성분인 구리 원소가 확산되어 있고, 또한 집전체 근방에서는 구리의 농도가 높고, 실리콘 박막 표면에 근접함에 따라 구리의 농도가 감소하는 농도 기울기를 갖고 있다. 따라서, 집전체 근방에서는 리튬과 반응하지 않는 구리의 농도가 높아져서, 리튬과 반응하는 실리콘의 농도가 작게 되어 있다. 이 때문에, 집전체 근방에서는 리튬의 흡장/방출이 적고, 따라서 실리콘 박막의 팽창/수축이 상대적으로 작아진다고 생각된다. 이 때문에, 집전체 근방의 실리콘 박막에 생기는 응력이 작게 되어, 집전체 근방에서는 실리콘 박막이 집전체로부터 박리 혹은 이탈하게 하는 빈틈(공극)이 생기기 어려워, 실리콘 박막의 기둥 형상 부분의 바닥부는 집전체와의 밀착 상태를 유지할 수 있는 것으로 생각된다.

이상과 같이 하여 형성되는 빈틈에 의해서 기둥 형상으로 분리된 실리콘 박막은, 충방전 사이클에서도, 집전체와 강고하게 밀착되어 있고, 또한 기둥 형상 부분의 주위에 형성된 간극에 의해, 충방전 사이클에 수반되는 박막의 팽창/수축에 의한 응력이 완화되기 때문에, 우수한 충방전 사이클 특성이 얻어지는 것으로 생각된다.

(실험 4)

[전극 a7의 제작]

기관인 집전체로서, 전극 a3에 이용한 것과 마찬가지로의 전해 동박을 이용하고, 이 위에 RF 스퍼터링법에 의해 비정질 게르마늄 박막(두께가 약 2 μm)을 형성하여 전극 a7을 제작하였다.

박막 형성 조건은, 타깃: 게르마늄, 스퍼터 가스(Ar) 유량: 100sccm, 기관 온도: 실온(가열 없음), 반응 압력 0.1Pa, 고주파 전력 200W로 하였다.

얻어진 게르마늄 박막에 대하여, 라만 분광분석을 실시한 결과, 274cm^{-1} 근방의 피크는 검출되었지만, 300cm^{-1} 근방의 피크는 검출되지 않았다. 이러한 사실로부터, 얻어진 게르마늄 박막은 비정질 게르마늄 박막인 것이 확인되었다.

[전극 a8의 제작]

전극 a7의 집전체와 마찬가지로의 전해 동박을 이용하고, 이 위에 증착법에 의해 비정질 게르마늄 박막(두께가 약 2 μm)을 형성하여 전극 a8을 제작하였다.

구체적으로는, 도 18에 도시한 구성의 장치를 이용하여, 게르마늄 박막을 기관 위에 형성하였다. 도 18을 참조하여, ECR 플라즈마원(21)에는 플라즈마 발생실(22)이 마련되어 있고, 플라즈마 발생실(22)에 마이크로파 전력(25) 및 Ar 가스(26)가 공급된다. 플라즈마 발생실(22)에 마이크로파 전력(25)이 공급되면, Ar 플라즈마가 발생한다. 이 Ar 플라즈마(23)를 플라즈마 발생실(22)로부터 인출하여, 기관(20)에 조사한다. 기관(20)의 아래쪽에는, 전자 빔(EB) 총(24)이 설치되며, 전자 빔 총(24)으로부터의 전자 빔에 의해 게르마늄 박막을 기관(20) 위에 퇴적할 수 있다.

기관인 전해 동박 위에 게르마늄 박막을 퇴적하기 전에, Ar 플라즈마를 기관 위에 조사하여 전처리를 행하였다. 반응실 내의 진공도를 약 0.05Pa(약 5×10^{-4} Torr)로 하고, Ar 가스 유량을 40sccm으로 하고, 공급하는 마이크로파 전력을 200 W로 하여 Ar 플라즈마를 기관 위에 조사하였다. Ar 플라즈마를 조사할 때, 기관에 -100V의 바이어스 전압을 인가하였다. 15분간 Ar 플라즈마를 조사하여, 전처리를 행하였다.

다음에, 전자 빔 총에 의해 증착 속도 1nm/초(10A/초)로, 기관 위에 게르마늄 박막을 퇴적시켰다. 기관 온도는 실온(가열 없음)으로 하였다.

얻어진 게르마늄 박막에 대하여, 라만 분광분석을 실시한 결과, 전극 a7와 마찬가지로, 비정질 게르마늄 박막인 것이 확인되었다.

[전극 b2의 제작]

평균 입자경이 10 μm 인 게르마늄 분말을 이용하여, 게르마늄 분말이 80 중량부, 도전체로서의 아세틸렌블랙이 10 중량부, 결합제로서의 폴리테트라플루오로에틸렌이 10 중량부가 되도록 혼합하고, 이것을 직경 17mm의 금형으로 프레스하여 가압 성형하여, 펠릿 형상의 전극 b2를 제작하였다.

[전지의 제작]

상기한 전극 a7, a8 및 b2를 음극으로서 이용하고, 그 이외에는 실험 1과 마찬가지로 하여 리튬 2차전지를 제작하였다. 전극 a7을 음극으로서 이용한 것을 전지 A7로 하고, 전극 a8을 음극으로서 이용한 것을 전지 A8로 하며, 전극 b2를 음극으로서 이용한 것을 전지 B2로 하였다.

[충방전 사이클 특성의 평가]

상기 각 전지에 대하여, 25℃에서, 0.1mA의 전류로 충전 전압이 4.2V가 될 때까지 충전한 후, 충전 전압이 2.75V가 될 때까지 방전하고, 이것을 1 사이클의 충방전으로 하여, 10사이클째의 용량 유지율을 측정하였다. 측정 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

전지	10사이클째의 용량 유지율
A7	96%
A8	93%
B2	39%

표 5로부터 명백한 바와 같이, 집전체 위에 게르마늄 박막을 형성한 본 발명의 전극을 음극으로서 이용한 전지 A7 및 전지 A8은, 게르마늄 분말을 음극 재료로서 이용한 전지 B2에 비해 매우 양호한 용량 유지율을 보이고 있다.

[전자현미경에 의한 관찰]

도 19 및 도 20은, 충방전 이전의 상태의 전극 a7의 단면을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(반사 전자 이미지)이다. 도 19의 배율은 2000배이고, 도 20의 배율은 10000배이다.

샘플은 전극을 수지로 매립하고, 이것을 슬라이스한 것을 이용하였다. 도 19에서 윗쪽 단부 및 아래쪽 단부에 관찰되는 층과 도 20에서 윗쪽 단부에 관찰되는 층은, 이 매립 수지의 층이다.

도 19 및 도 20에서, 밝은 부분은 동박 및 게르마늄 박막이고, 밝은 부분의 표면이 얇은 층이 게르마늄 박막이고, 그 아래가 동박이다. 동박의 표면에는 요철이 형성되어 있고, 그 위에 형성된 게르마늄 박막의 표면에도, 동박의 요철과 마찬가지로의 요철이 형성되어 있다. 따라서, 게르마늄 박막 표면의 요철은 동박 표면의 요철에 의해 형성된 것이라고 생각된다.

도 20에서, 동박의 좌단의 끝부 위의 게르마늄 박막의 영역에는, 박막의 두께 방향으로 연장되는 어두운 부분이 관찰되고, 이 부분은, 게르마늄 박막에 있어서 밀도가 낮은 영역, 즉 저밀도 영역이라고 생각된다.

도 21 및 도 22는 충방전 이전의 전극 a8의 단면을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(반사 전자 이미지)이다. 도 21의 배율은 2000배이고, 도 22의 배율은 10000배이다. 샘플은, 도 19 및 도 20에 도시한 전극 a7과 마찬가지로, 수지로 매립되어 있다.

도 21 및 도 22에서, 밝은 부분은 동박의 부분을 나타내며, 동박 위에 약간 어두운 부분으로서 게르마늄 박막(두께가 약 $2\mu\text{m}$)이 형성되어 있다. 전극 a8에서도, 전극 a7과 마찬가지로, 게르마늄 박막의 표면에 동박과 마찬가지로의 요철이 형성되어 있다.

도 23 및 도 24는, 10사이클 이후의 전지 A7로부터 추출한 전극 a7의 단면을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(반사 전자 이미지)이다. 또한, 도 25 및 도 26은 10사이클 이후의 전지 A8로부터 추출한 전극 a8의 단면을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(반사 전자 이미지)이다. 어느쪽의 샘플도 전극을 수지로 매립하고, 이것을 슬라이스한 것을 이용한다. 도 23 및 도 25의 배율은 500배이고, 도 24 및 도 26의 배율은 2500배이다.

도 23 내지 도 26에서, 게르마늄 박막의 표면에 관찰되는 흰 부분은, 매립 수지에 매립할 때 게르마늄 박막의 표면에 코팅한 금이다. 이와 같이 금으로 코팅하는 이유는, 게르마늄 박막과 수지와의 반응을 방지하는 것과 수지와 게르마늄 박막과의 경계를 명확하게 하기 위해서이다.

도 23 내지 도 26으로부터 명백한 바와 같이, 게르마늄 박막의 경우에도, 실리콘 박막과 마찬가지로, 충방전에 의해, 박막의 두께 방향으로 빈틈이 형성되어 있고, 이 빈틈에 의해, 박막이 기둥 형상으로 분리되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 집전체인 동박과 게르마늄 박막과의 콘트라스트의 차가 그다지 없기 때문에, 그 경계를 알기 어렵게 되어 있지만, 주의 깊게 관찰하면, 집전체의 볼록부에 기둥 형상의 게르마늄 박막이 존재하고 있으며, 게르마늄 박막이 집전체에 밀착되어 있는 것을 알 수 있다.

실리콘 박막의 경우와 달리, 게르마늄 박막의 경우에는, 가로방향으로도 빈틈이 관찰되지만, 이러한 빈틈은 단면 관찰을 위해 게르마늄 박막을 연마했을 때 발생될 가능성이 있다.

또한, 게르마늄 박막의 경우, 기둥 형상 부분 사이의 빈틈(공극)의 폭이 실리콘 박막에 비해 크게 되어 있다. 이것은, 충방전 이후의 기둥 형상 부분의 높이가 약 $6\mu\text{m}$ 로서, 충방전 이전의 막 두께가 $2\mu\text{m}$ 인 것에 비해 3배 정도 높게 되어 있기 때문에, 충전에 의해서 리튬을 흡장하여 팽창한 박막이, 방전에 의해 수축할 때, 가로 방향, 즉 면 방향으로 주로 수축되고, 두께 방향의 수축률이 작기 때문에, 기둥 형상 부분 사이의 빈틈(간극)의 폭이 크게 된 것에 기인한다고 생각된다.

도 27 및 도 28은, 충방전 이후의 전극 a7의 게르마늄 박막의 표면을, 윗쪽에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)으로서, 도 27의 배율은 1000배, 도 28의 배율은 5000배이다. 도 29 및 도 30은, 충방전 이후의 전극 a7의 게르마늄 박막의 표면을 약간 경사진 방향에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)으로서, 도 29의 배율은 1000배, 도 30의 배율은 5000배이다.

도 31 및 도 32는, 충방전 이후의 전극 a8의 게르마늄 박막의 표면을 윗쪽에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)으로서, 도 31의 배율은 1000배, 도 32의 배율은 5000배이다. 도 33 및 도 34는, 충방전 이후의 전극 a8의 게르마늄 박막의 표면을 약간 경사진 방향에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)으로서, 도 33의 배율은 1000배, 도 34의 배율은 5000배이다.

도 27 내지 도 34에 도시한 바와 같이, 게르마늄 박막의 기둥 형상 부분의 주위에는 빈틈(공극)이 형성되어 있고, 인접하는 기둥 형상 부분 사이에 간극이 형성되어 있다. 이 때문에, 앞에서 설명한 실리콘 박막과 마찬가지로, 충방전 시의 활물질의 팽창/수축을 완화할 수 있는 것으로 생각된다.

도 35는, 충방전 이전의 전극 a7의 게르마늄 박막의 표면을 윗쪽에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)이다. 도 36은, 충방전 이전의 전극 a8의 게르마늄 박막의 표면을 윗쪽에서 관찰한 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)이다. 도 35 및 도 36의 배율은 1000배이다.

도 35 및 도 36에 도시한 바와 같이, 게르마늄 박막의 표면에는, 기초층인 전해 동박의 요철에 대응한 요철이 형성되어 있다. 게르마늄 박막의 끝 부분은 그물 형상으로 이어져 있다. 이러한 끝부의 두께 방향을 따라 빈틈(공극)이 형성되고, 게르마늄 박막의 기둥 형상 부분이 형성되는 것을 알 수 있다.

[SIMS에 의한 깊이 방향의 농도 분포의 분석]

도 37은 전지에 내장하기 전, 즉 충방전 이전의 전극 a7에서의 깊이 방향의 구성 원소의 농도 분포를 나타내는 도면이다. 도 38은, 마찬가지로, 충방전 이전의 전극 a8에서의 깊이 방향의 구성 원소의 농도 분포를 나타내는 도면이다. 구성 원소의 농도 분포는, 2차 이온 질량 분석(SIMS)에 의해, O_2^+ 를 스퍼터원으로 이용하여, 구리 원소($^{63}\text{Cu}^+$) 및 게르마늄 원소($^{73}\text{Ge}^+$)의 농도를, 박막 표면으로부터 깊이 방향으로 측정함으로써 행하였다. 횡축은 게르마늄 박막의 표면으로부터의 깊이(μm)를 나타내며, 종축은 각 구성 원소의 강도(카운트 수)를 나타낸다.

도 37 및 도 38로부터 명백한 바와 같이, 집전체 근방에서는, 게르마늄 박막에 집전체 성분인 구리(Cu)가 확산되어 있고, 게르마늄 박막의 표면에 근접함에 따라 집전체 성분인 구리(Cu)가 감소하고 있는 것을 알 수 있다.

이상과 같이, 게르마늄 박막 내에는 집전체 성분인 구리 원소가 확산되어 있고, 또한 집전체 근방에서는 구리의 농도가 높고, 게르마늄 박막 표면에 근접함에 따라 구리의 농도가 감소하는 농도 기울기를 갖고 있다. 따라서, 집전체 근방에서는 리튬과 반응하지 않는 구리의 농도가 높아져서, 리튬과 반응하는 게르마늄의 농도가 작게 되어 있다. 이 때문에, 집전체 근방에서는 리튬의 흡장/방출이 적고, 따라서 게르마늄 박막의 팽창/수축이 상대적으로 작아진다고 생각된다. 이 때문에, 집전체 근방의 게르마늄 박막에 생기는 응력이 작아져서, 집전체 근방에서는, 게르마늄 박막이 집전체로부터 박리 혹은 이탈하게 하는 빈틈(공극)이 생기기 어려워, 게르마늄 박막의 기둥 형상 부분의 바닥부는 집전체와 밀착 상태를 유지할 수 있는 것으로 생각된다.

이상과 같이, 기둥 형상으로 분리된 게르마늄 박막은, 충방전 사이클에서도 집전체와 강고하게 밀착되어 있고, 또한 기둥 형상 부분의 주위에 형성된 간극에 의해, 충방전 사이클에 수반되는 박막의 팽창/수축이 완화되기 때문에, 우수한 충방전 사이클 특성이 얻어지는 것으로 생각된다.

(실험 5)

[전극 a9의 제작]

기관인 집전체로서 전해 동박(두께가 $18\mu\text{m}$)을 이용하여, RF 스퍼터링법에 의해 이 전해 동박 위에 실리콘 박막을 형성하였다. 스퍼터링의 조건은 스퍼터 가스(Ar) 유량: 100sccm, 기관 온도: 실온(가열 없음), 반응 압력: $0.1\text{Pa}(1.0 \times 10^{-3})$

Torr), 고주파 전력: 200W의 조건으로 하였다. 실리콘

콘 박막은, 그 두께가 약 2 μm 가 될 때까지 퇴적시켰다.

얻어진 실리콘 박막에 대하여, 라만 분광분석을 실시한 결과, 480 cm^{-1} 근방의 피크는 검출되었지만, 520 cm^{-1} 근방의 피크는 검출되지 않았다. 이러한 점에서, 얻어진 실리콘 박막은 비정질 실리콘 박막인 것을 알 수 있다.

이 비정질 실리콘 박막을 형성한 전해 동박을 2cm×2cm의 크기로 잘라내어, 전극 a9를 제작하였다.

이용한 전해 동박의 표면 거칠기 Ra 및 국부산정의 평균 간격 S를, 침 접촉식 표면 형상 측정기 Dektak³ ST(일본진공기술사 제조)를 이용하여, 측정 거리를 2.0mm로 설정하여 측정하였다. 표면 거칠기 Ra는 0.188 μm 이고, 국부산정의 평균 간격 S는 11 μm 였다.

[전극 a10의 제작]

기관인 집전체로서, 상기 전극 a9의 제작에 이용한 전해 동박과 동일한 것을 이용하고, 실리콘 박막의 두께를 약 2 μm 로 하는 것 이외에는, 상기 실험 1의 전극 a1과 동일한 조건에서 실리콘 박막을 전해 동박 위에 형성하고, 상기 전극 a9와 마찬가지로 하여 전극 a10을 제작하였다.

얻어진 실리콘 박막에 대하여, 라만 분광분석을 실시한 결과, 480 cm^{-1} 근방의 피크와, 520 cm^{-1} 근방의 피크가 모두 검출되었다. 따라서, 얻어진 실리콘 박막은 미소 결정 실리콘 박막이다.

[비교 전극 b3의 제작]

기관인 집전체로서, 상기 실험 1에서 이용한 압연 동박을 이용하고, 전극 a9의 제작과 마찬가지로, RF 스퍼터링법에 의해 비정질 실리콘 박막(두께가 약 2 μm)을 형성하였다.

다음에, 얻어진 비정질 실리콘 박막에 대하여, 650 $^{\circ}\text{C}$, 1 시간의 어닐링 처리를 실시하였다. 어닐링 처리 후의 실리콘 박막에 대하여, 라만 분광분석을 실시한 결과, 480 cm^{-1} 근방의 피크가 소실되고, 520 cm^{-1} 근방의 피크만이 검출되었다. 따라서, 어닐링 처리에 의해 다결정 실리콘 박막이 형성되어 있는 것이 확인되었다.

이 압연 동박 위에 형성된 다결정 실리콘 박막을 이용하여, 상기 전극 a9와 마찬가지로 하여 전극 b3을 제작하였다.

압연 동박에 대하여, 상기와 마찬가지로 하여 표면 거칠기 Ra 및 국부산정의 평균 간격 S를 측정한 결과, 표면 거칠기 Ra는 0.037 μm 이고, 국부산정의 평균 간격 S는 14 μm 이었다.

[충방전 특성의 측정]

상기에서 얻어진 전극 a9, 전극 a10 및 전극 b3을 작용극으로서 이용하고, 반대극 및 참조극을 금속 리튬으로 한 시험 셀을 제작하였다. 전해액으로서, 상기 실험 1에서 제작한 것과 동일한 것을 이용하였다. 또, 단극의 시험 셀에서는 작용극의 환원을 충전으로 하고, 산화를 방전으로 한다.

상기한 각 시험 셀을, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.5mA의 정전류로, 참조극을 기준으로 하는 전위가 0V에 도달할 때까지 충전한 후, 2V에 도달할 때까지 방전을 행하였다. 이것을 1사이클의 충방전이라고 하고, 1사이클째 및 5사이클째의 방전 용량 및 충방전 효율을 측정하였다. 그 결과를 표 6에 나타낸다

[표 6]

			전극 a9	전극 a10	전극 b3
기관			전해동박	전해동박	압연동박
실리콘 박막의 두께			2 μm	2 μm	2 μm
어닐링 처리			없음	없음	650 $^{\circ}\text{C}$, 1시간
실리콘 박막의 결정성			비정질	미소 결정	다결정
충방전 특성	1 사이클째	방전용량 (mAh/g)	3980	4020	1978
		충방전효율 (%)	100	96	83
	5 사이클째	방전용량 (mAh/g)	3990	4020	731
		충방전효율 (%)	100	100	75

표 6에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 따라 비정질 실리콘 박막을 전극 활물질로 한 전극 a9 및 미소 결정 실리콘 박막을 전극 활물질로 한 전극 a10은 다결정 실리콘 박막을 전극 활물질로 한 비교 전극 b3에 비해, 높은 방전 용량을 보일뿐만 아니라, 5사이클째에서도 양호한 충방전 효율을 보이고 있다.

(실험 6)

<실시에 1 내지 7 및 비교예 1 내지 2>

[집전체의 제작]

기관이 되는 집전체로서, 표 7에 나타난 샘플 1 내지 4를 이용하였다. 샘플 1은 전극 b3에서 집전체로서 이용한 압전 동박과 마찬가지로의 것이다. 샘플 2 내지 4는 압전 동박의 표면을, 에머리 연마지 #100, #400, #1000으로 연마하여 조면화한 후, 순수로 세정하여 건조시킨 것이다.

[표 7]

샘플 No.	1	2	3	4
동박 두께(μm)	18	18	18	18
표면 거칠기 Ra(μm)	0.037	0.1	0.18	1

상기한 동박을 기관으로서 이용하고, 표 8 내지 표 10에 나타난 조건에서, RF 아르곤 스퍼터링 장치를 이용하여, 기관 위에 실리콘 박막을 퇴적시켰다. 비교예 2에 대해서는, 박막 형성 후에 열 처리(어닐링 처리)를 행하였다. 또한, 실시예 1 내지 7 및 비교예 1에 대해서는, 박막 형성 전에 기관에 대하여 전처리를 행하였다. 전처리는, 별도로 마련한 플라즈마원으로, ECR 아르곤 플라즈마를 발생시켜 마이크로파 전력 200W, 아르곤 가스 분압 0.06Pa에서 10분간, 기관에 조사함으로써 행하였다.

실리콘 박막에 대하여, 라만 분광분석을 실시하여, 결정성을 식별하였다. 그 결과를 표 8 내지 표 10에 나타낸다.

[충방전 특성의 측정]

실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 2의 동박 위에 형성된 실리콘 박막을, 2cm×2cm의 크기로 잘라내고, 상기 실험 5와 마찬가지로 하여, 시험 셀을 제작하였다. 각 시험 셀에 대하여, 상기 실험 5와 마찬가지로 하여 충방전 시험을 행하여, 1사이클제, 5사이클제, 및 20사이클제의 방전 용량 및 충방전 효율을 측정하였다. 그 결과를 표 8 내지 표 10에 나타낸다.

[표 8]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
기관	기관의 종류	샘플 2	샘플 3	샘플 4	샘플 3
	표면 거칠기 Ra	0.1	0.18	1	0.18
	기관 두께	18μm	18μm	18μm	18μm
박막형성조건	실리콘 박막두께	2μm	2μm	2μm	2μm
	막두께 형성법	스퍼터	스퍼터	스퍼터	스퍼터
	스퍼터 가스	아르곤	아르곤	아르곤	아르곤
	Ar 유량	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm
	타깃	99.999% Si 단결정	99.999% Si 단결정	99.999% Si 단결정	99.999% Si 단결정
	스퍼터 분위기	0.10Pa	0.10Pa	0.10Pa	0.10Pa
	스퍼터 전력	200W	200W	200W	200W
	기관 온도	20℃	20℃	20℃	200℃
	전처리	있음	있음	있음	있음
	스퍼터 시간	2시간	2시간	2시간	2시간
열처리 조건	열처리	없음	없음	없음	없음
	열처리 시간	-	-	-	-
결정성 식별 ⁻¹	라만 480cm ⁻¹	있음	있음	있음	있음
	라만 520cm	없음	없음	없음	없음
	결정성	비정질	비정질	비정질	비정질
1사이클제	방전 용량(mAh/g)	3980	3978	3975	3980
	충방전 효율(%)	100	100	100	100
5사이클제	방전 용량(mAh/g)	3990	3981	3980	3990
	충방전 효율(%)	100	100	100	100
20사이클제	방전 용량(mAh/g)	3990	3980	3981	3990
	충방전 효율(%)	100	100	100	100

[표 9]

		실시예 5	실시예 6	실시예 7
기관	기관의 종류	샘플 3	샘플 3	샘플 3
	표면 거칠기 Ra	0.18	0.18	0.18
	기관 두께	18μm	18μm	18μm

박막형성조건	실리콘 박막두께	2 μ m	2 μ m	2 μ m
	막두께 형성법	스퍼터	스퍼터	스퍼터
	스퍼터 가스	아르곤	아르곤	아르곤
	Ar 유량	100sccm	100sccm	100sccm
	타겟	99.999% Si 단결정	99.999% Si 단결정	99.999% Si 단결정
	스퍼터 분위기	0.10Pa	1.0Pa	10Pa
	스퍼터 전력	200W	200W	200W
	기판 온도	50℃	20℃	20℃
	전처리	있음	있음	있음
	스퍼터 시간	2시간	1.5시간	2.5시간
	열처리 조건	열처리	없음	없음
열처리 조건	열처리 시간	-	-	-
	결정성 식별 ⁻¹	라만 480cm ⁻¹	있음	있음
결정성 식별 ⁻¹	라만 520cm	없음	없음	없음
	결정성	비정질	비정질	비정질
1사이클째	방전 용량(mAh/g)	4060	3585	2500
	충방전 효율(%)	100	100	100
5사이클째	방전 용량(mAh/g)	4060	3592	2505
	충방전 효율(%)	100	100	100
20사이클째	방전 용량(mAh/g)	4060	3590	2505
	충방전 효율(%)	100	100	100

[표 10]

		비교예 1	비교예 2
기판	기판의 종류	샘플 3	샘플 1
	표면 거칠기 Ra	0.18	0.037
	기판 두께	18 μ m	18 μ m
박막형성조건	실리콘 박막두께	2 μ m	2 μ m
	막두께 형성법	스퍼터	스퍼터
	스퍼터 가스	아르곤	아르곤
	Ar 유량	100sccm	100sccm
	타겟	99.999% Si 단결정	99.999% Si 단결정
	스퍼터 분위기	0.10Pa	0.10Pa
	스퍼터 전력	200W	200W
	기판 온도	450℃	20℃
	전처리	있음	없음
	스퍼터 시간	2시간	2시간
	열처리 조건	열처리	650℃
열처리 조건	열처리 시간	-	1시간
	결정성 식별 ⁻¹	라만 480cm ⁻¹	없음
결정성 식별 ⁻¹	라만 520cm	있음	있음
	결정성	다결정	다결정
1사이클째	방전 용량(mAh/g)	1250	1978
	충방전 효율(%)	81	83
5사이클째	방전 용량(mAh/g)	900	731
	충방전 효율(%)	75	75
20사이클째	방전 용량(mAh/g)	700	350
	충방전 효율(%)	69	59

표 8 내지 표 10에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 따라 비정질 실리콘 박막을 전극 활물질로 한 실시예 1 내지 7에서는, 다결정 실리콘 박막을 전극 활물질로 한 비교예 1 내지 2에 비해, 높은 방전 용량이 얻어질 뿐만 아니라, 양호한 충방전 사이클 특성이 얻어지고 있다.

(실험 7)

전해 동박(두께 18 μ m, 표면 거칠기 Ra=0.188 μ m, 평균 간격 S=6 μ m) 위에, RF 스퍼터링법에 의해 비정질 실리콘 박막(두께가 약 3 μ m)을 형성하여 전극 a11을 제작하였다. 또, 박막 형성 조건은, 타겟: 단결정 실리콘, 스퍼터 가스(Ar) 유량: 100sccm, 기판 온도: 실온(가열 없음), 반응 압력: 0.1 Pa, 고주파 전력: 200W로 하였다.

얻어진 실리콘 박막에 대하여, 라만 분광분석을 실시한 결과, 480cm⁻¹ 근방의 피크는 검출되었지만, 520cm⁻¹ 근방의 피크는 검출되지 않았다. 이러한 사실로부터, 얻어진 실리콘 박막은 비정질 실리콘 박막인 것을 알 수 있다.

얻어진 전극 a11을 이용하여, 상기 실험 1과 마찬가지로 하여 전지 A11을 제작하고, 상기 실험 1과 마찬가지로의 충방전 사이클 조건에서, 충방전 사이클 시험을 행하여, 30사이클째의 용량 유지율을 구하였다. 그 결과를 표 11에 나타낸다. 또한, 표 11에는 전지 A1 및 전지 A3의 결과도 함께 나타낸다.

【표 11】

전지	30사이클째의 용량 유지율
A1	91%
A3	97%
A11	97%

표 11에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 스퍼터링법에 의해 형성한 비정질 실리콘 박막을 활물질로서 이용한 전지 A11도, 미소 결정 실리콘 박막을 활물질로서 이용한 전지 A1 및 A3과 마찬가지로, 양호한 용량 유지율을 보이고 있다.

전극 a11의 실리콘 박막의 상태를 전자현미경으로 관찰하였다. 우선, 충방전 이전 상태의 전극 a11의 단면을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 도 39 및 도 40은, 각각 충방전 이전의 전극 a11의 단면을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)이다. 도 39의 배율은 2000배이고, 도 40의 배율은 10000배이다. 또, 샘플은 도 2 및 도 3의 샘플과 마찬가지로, 전극을 수지로 매립하고, 이것을 슬라이스한 것을 이용하였다.

도 39 및 도 40에서, 약간 밝은 부분은 전해 동박의 부분을 나타내며, 동박 위에 약간 어두운 부분으로서 실리콘 박막(두께가 약 3 μ m)이 도시되어 있다. 도 39 및 도 40에 도시한 바와 같이, 전해 동박의 표면에는 요철이 형성되어 있고, 볼록부는 송곳 형상의 형상을 갖고 있다. 그 위에 형성된 실리콘 박막의 표면에도, 동박의 요철과 마찬가지로의 요철이 형성되어 있으며, 볼록부는 송곳 형상의 형상을 갖고 있다. 따라서, 실리콘 박막 표면의 요철은 동박 표면의 요철에 의해 형성되어 있다.

도 41은 전극 a11의 실리콘 박막의 표면을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)으로서, 배율은 1000배이다. 도 41에 도시한 바와 같이, 실리콘 박막의 표면에는, 다수의 볼록부가 형성되어 있다. 이 볼록부는, 도 39 및 도 40에 도시한 바와 같이, 동박 표면의 볼록부에 대응하여 형성되어 있다.

도 42는 상기 충방전 시험의 30사이클 이후의 전지 A11로부터 추출한 전극 a11의 실리콘 박막의 표면을 나타내는 주사형 전자현미경 사진(2차 전자 이미지)이다. 도 42에 도시한 사진의 배율은 1000배이다.

도 42에 도시한 바와 같이, 실리콘 박막에는, 그 두께 방향으로 빈틈(간극)이 형성되고, 이 빈틈(간극)에 의해서 실리콘 박막이 기둥 형상으로 분리되어 있다. 도 6 내지 도 9에 도시한 실리콘 박막에서는, 기둥 형상 부분이 박막 표면의 하나의 볼록부를 포함하도록 빈틈이 형성되어 있는 데 대하여, 도 42에 도시한 실리콘 박막에서는 기둥 형상 부분이 박막 표면의 복수의 볼록부를 포함하도록 빈틈이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 빈틈(간극)의 폭도, 도 6 내지 도 9에 도시한 실리콘 박막에 비해 큰 것을 알 수 있다.

전지 A11은, 전지 A3과 마찬가지로 양호한 용량 유지율을 보이고 있다. 따라서, 도 42에 도시한 바와 같이, 박막 표면의 복수의 볼록부를 포함하도록 기둥 형상 부분이 형성되는 경우에도, 기둥 형상 부분의 주위에 형성된 간극에 의해, 활물질의 팽창/수축이 완화되기 때문에, 활물질이 집전체로부터 박리되지 않고, 충방전 사이클을 반복할 수 있는 것으로 생각된다.

(실험 8)

실험 1에서의 전극 a1을 제작한 것과 동일한 박막 형성 조건에서, 압연 동박 및 전해 동박(두께가 18 μ m) 위에 각각 막 두께가 약 2 μ m인 미소 결정 실리콘 박막을 형성하였다. 다음에, 얻어진 샘플을 직경 17mm가 되도록 편칭하여, 압연 동박 위에 형성한 것을 전극 c1로 하고, 전해 동박 위에 형성한 것을 전극 c3으로 하였다. 전극 c1 및 전극 c3과 동일한 것을 실험 1에서의 전극 a2와 마찬가지로 400℃에서 3시간 열 처리하여, 각각 전극 c2 및 전극 c4로 하였다.

상기한 전극 c1 내지 c4를 음극으로서 이용하는 것 이외에는, 상기 실험 1과 마찬가지로 하여 리튬 2차전지를 제작하여, 전지 C1~C4로 하였다. 이들 전지에 대하여, 상기 실험 1과 마찬가지로 하여 충방전 사이클 수명 특성을 측정하였다. 또한, 실험 1과 마찬가지로, 각 전극의 실리콘 박막의 수소 함유량, 라만 분광분석에서의 피크 강도비(480 cm^{-1} / 520 cm^{-1}), 및 결정 입경을 측정하여, 그 결과를 표 12에 나타낸다.

【표 12】

전지	50사이클째의 용량 유지율	수소함유율	피크강도비 (480 cm^{-1} / 520 cm^{-1})	결정입경
C1	90%	4%	0.1	1nm
C2	85%	0.01%	0.1	1nm
C3	91%	4%	0.1	1nm
C4	87%	0.01%	0.1	1nm

표 12에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 미소 결정 실리콘 박막의 막 두께를 약 2 μ m로 한 전지 C1~C4에서도, 현저하게 높은 용량 유지율이 얻어지고 있다.

다음에, 압연 동박 위에 미소 결정 실리콘 박막을 형성한 전극 c1을 두께 방향으로 슬라이스하여, 현미경 관찰용 샘플로 하고, 이것을 투과형 전자현미경으로 관찰하였다.

도 43 및 도 44는, 전극 c1에서의 동박과 실리콘 박막의 계면 부근을 나타내는 투과형 전자현미경 사진으로서, 도 43은 배율 50만배이고, 도 44는 배율 100만배이다. 각각의 사진에서, 아래쪽은 동박측이고, 위쪽은 실리콘 박막측이다.

도 43 및 도 44에서, 아래쪽의 밝은 부분은 동박 부분이라고 생각되지만, 동박과 실리콘 박막의 계면 부근에서는, 윗쪽을 향해 서서히 어둡게 되어 있다. 이 부분(약 30nm~100nm 정도)은, 동박의 구리와 실리콘이 특히 많이 혼합된 혼합층의 일부이라고 생각된다. 이 혼합층에서는, 실리콘(Si)과 구리(Cu)가 합금화되어 있다고 생각된다. 또한, 도 43 및 도 44에 도시된 바와 같이, 이 혼합층이라고 생각되는 부분과 동박과의 계면 부근에는 입자 형상의 부분이 관찰되며, 이 입자 형상 부분에서는 구리(Cu)의 실리콘(Si)에의 확산에 의한 요철이 그 계면에서 확인된다.

다음에, 혼합층의 깊이 방향에서의 구성 원소의 농도 분포를 측정하기 위해서, SIMS에 의해, O_2^+ 를 스퍼터원으로 이용하여, 구리 원소($^{63}Cu^+$

) 및 수소 원소($^1H^+$)의 농도를 측정하였다. 도 45는 혼합층의 깊이 방향에서의 각 구성 원소의 농도 분포를 나타내고, 횡축은 깊이(μm)를 나타내며, 종축은 원자 밀도(개/ cm^3)를 나타낸다.

도 45에 도시한 바와 같이, 혼합층에서는, 깊어짐에 따라 즉, 동박에 근접함에 따라 구리(Cu)의 농도가 증가하고 있다. 여기서, 실리콘 박막 내에서 집전체 재료가 1%(원자 밀도로 10^{20} 개/ cm^3) 이상 포함되어 있는 층을 혼합층이라고 하면, 깊이 1.9 μm 정도의 부분에서 2.7 μm 정도의 부분까지 혼합층이 존재하는 것을 알 수 있다.

다음에, 전해 동박 위에 막 두께가 약 2 μm 인 미소 결정 실리콘 박막을 형성한 전극 c3에 대하여, 상기와 마찬가지로 하여 SIMS에 의해 혼합층의 깊이 방향에서의 각 구성 원소의 농도를 측정하였다. 도 46은 이 결과를 나타낸다. 도 46에 도시한 바와 같이, 전극 c3에서는, 실리콘 박막의 표면에서 이미 구리(Cu)의 원자 밀도가 10^{20} 개/ cm^3 이상으로 되어 있고, 구리(Cu)가 실리콘 박막의 표면까지 확산하여, 실리콘 박막 전체가 혼합층으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 이 전극 c3을 이용한 전지 C3은 양호한 충방전 사이클 특성을 보이고 있고, 실리콘 박막 전체가 혼합층이 되더라도 전극 활물질로서 작용하고 있는 것을 알 수 있다.

도 45 및 도 46으로부터 명백한 바와 같이, 실리콘 박막 내에서의 구리(Cu)의 농도는 연속적으로 변화하고 있다. 따라서, 실리콘 박막 내에서, 구리 원소는 실리콘과의 금속간 화합물을 형성하는 것이 아니라, 실리콘과의 고용체를 형성하고 있는 것을 알 수 있다.

이상과 같이, 동박과 실리콘 박막의 계면에는, 동박의 구리와 실리콘 박막의 실리콘이 혼합된 혼합층이 형성되어 있는 것이 확인되었다. 이러한 혼합층의 존재에 의해, 실리콘 박막의 동박에 대한 밀착성이 높아져서, 충방전에 의해 실리콘 박막이 팽창 수축하여도, 실리콘 박막이 집전체인 동박으로부터 박리되지 않고, 양호한 충방전 사이클 특성이 얻어지는 것으로 생각된다.

산업상이용가능성

본 발명의 리튬 전지용 전극을 이용함으로써, 충방전 용량이 높고, 또한 충방전 사이클 특성에 우수한 리튬 2차전지로 할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

리튬을 흡장/방출하는 활물질로 이루어지는 박막이 집전체 위에 형성된 리튬 전지용 전극에 있어서,

상기 집전체의 표면 거칠기 Ra는 0.01 μm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 집전체의 표면 거칠기 Ra는 0.01~1 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 집전체의 표면 거칠기 Ra는 0.1 μm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 표면 거칠기 Ra는 0.1~1 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 리튬과 화합물 혹은 고용체를 형성하는 주기율표 II B족, III B족, IV B족 및 V B족의 원소와 주기율표 4주기, 5주기 및 6주기의 천이 금속 원소의 산화물 및 황화물 중에서 선택되는 적어도 1종의 재료로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 6.

제5항에 있어서,

상기 원소는 탄소, 실리콘, 게르마늄, 주석, 납, 알루미늄, 인듐, 아연, 카드뮴, 비스무스 및 수은 중에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 7.

제5항에 있어서,

상기 원소는 실리콘 또는 게르마늄인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 비결정 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 9.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 비정질 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 10.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 미소 결정 실리콘 박막 또는 비정질 실리콘 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 11.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 미소 결정 게르마늄 박막 또는 비정질 게르마늄 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 12.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 실리콘 게르마늄 합금 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 13.

제12항에 있어서,

상기 실리콘 게르마늄 합금 박막은 미소 결정 실리콘 게르마늄 합금 박막 또는 비정질 실리콘 게르마늄 합금 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 14.

리튬을 흡장/방출하는 활물질을 포함하는 리튬 전지용 전극에 있어서,

집전체 위에 형성한 비결정 실리콘 박막 또는 미소 결정 실리콘 박막을 상기 활물질로서 이용하고, 상기 집전체의 표면 거칠기 Ra 는 $0.01 \sim 1 \mu m$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 15.

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 집전체의 표면 거칠기 Ra 는 활물질의 두께 t 에 대하여 $Ra \leq t$ 의 관계를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 16.

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 집전체의 표면 거칠기 Ra 와, 국부산정의 평균 간격 S 는 $100Ra \geq S$ 의 관계를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 17.

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 집전체는 구리, 니켈, 스테인레스, 몰리브덴, 텅스텐 및 탄탈 중에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 18.

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 집전체는 동박인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 19.

제18항에 있어서,

상기 동박은 전해 동박인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 20.

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 집전체는 표면을 조면화한 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 21.

제20항에 있어서,

상기 집전체는 전해법에 의해 구리를 표면 위에 석출시켜 표면을 조면화시킨 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 22.

제20항에 있어서,

상기 집전체는 스퍼터링법 또는 증착법에 의해 구리를 표면 위에 석출시켜 표면을 조면화시킨 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 23.

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막에 상기 집전체의 성분이 확산되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 24.

제23항에 있어서,

상기 박막에서의 상기 집전체 성분의 농도가, 상기 집전체 근방에서 높고, 상기 박막의 표면에 근접함에 따라 감소되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 25.

제23항 또는 제24항에 있어서,

확산된 상기 집전체 성분이 상기 박막 내에서 상기 박막의 성분과 고용체를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 26.

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 그 두께 방향으로 형성된 빈틈에 의해서 기둥 형상으로 분리되어 있고, 또한 그 기둥 형상 부분의 바닥부가 상기 집전체와 밀착되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 27.

제26항에 있어서,

상기 박막의 두께 방향에서, 적어도 두께의 1/2 이상의 부분이, 상기 빈틈에 의해서 기둥 형상으로 분리되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 28.

제26항 또는 제27항에 있어서,

상기 빈틈은 상기 박막의 팽창/수축에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 29.

제26항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 빈틈은 전지를 조립한 후의 충방전 반응에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 30.

제26항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 빈틈은 전지를 조립하기 전의 충방전 반응에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 31.

제26항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막의 표면에 요철이 형성되어 있고, 상기 빈틈은 그 박막 표면의 요철의 골부로부터 상기 집전체를 향해 두께 방향으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 32.

제31항에 있어서,

상기 박막 표면의 요철이, 집전체 표면의 요철에 대응하여 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 33.

제32항에 있어서,

상기 집전체 표면의 요철의 볼록부가 송곳 형상인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 34.

제26항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기둥 형상 부분의 윗쪽이 둥근 형상인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 35.

제26항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 빈틈은 형성되기 전의 상기 박막에, 면 방향으로 그물 형상으로 연속해있고, 또한 상기 집전체를 향해 두께 방향으로 연장된 저밀도 영역이 형성되어 있고, 그 저밀도 영역을 따라 상기 빈틈이 두께 방향으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 36.

제1항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 CVD법, 스퍼터링법, 증착법, 용사법 또는 도금법에 의해 형성된 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 37.

제1항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 리튬과 합금을 형성함으로써 리튬을 흡장하는 활물질 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

청구항 38.

제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막에 사전에 리튬이 흡장 또는 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 청구항 리튬 전지용 전극.

청구항 39.

제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 기재된 전극으로 이루어지는 음극과, 양극과, 전해질을 구비하는 리튬 전지.

청구항 40.

제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 기재된 전극으로 이루어지는 음극과, 양극과, 비수전해질을 구비하는 리튬 2차 전지.

청구항 41.

제40항에 있어서,

상기 양극은 리튬을 흡장/방출 가능한 산화물을 활물질로서 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 42.

제40항에 있어서,

상기 양극은 리튬 함유 산화물을 활물질로서 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

요약

미소 결정 실리콘 박막 또는 비정질 실리콘 박막 등의 리튬을 흡장/방출하는 활물질 박막이 집전체 위에 형성된 리튬 전지용 전극으로서, 집전체의 표면 거칠기 Ra가 0.01 μ m 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극이 제공된다.

대표도

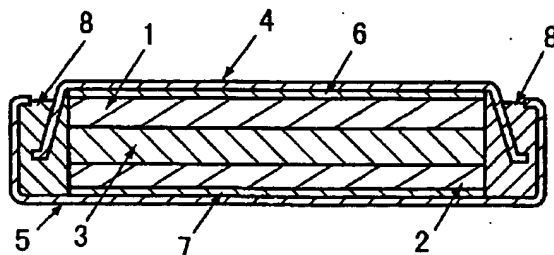
도1

색인어

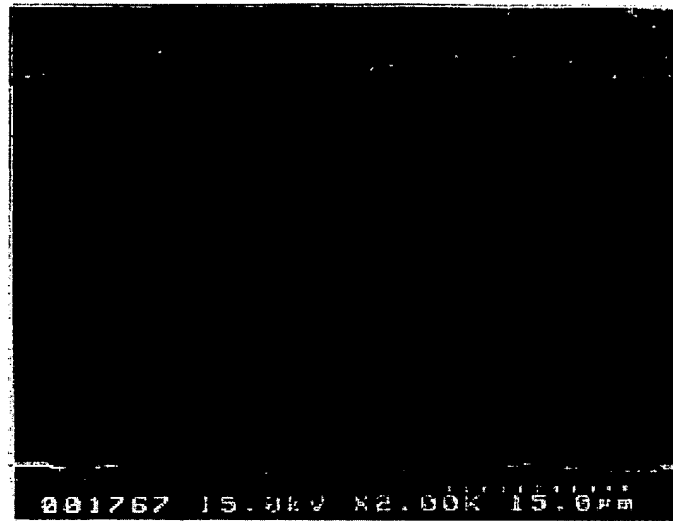
2차전지, 집전체, 전극, 활물질, 충방전, 리튬, 전해 동박, 흡장/방출, 팽창/수축

도면

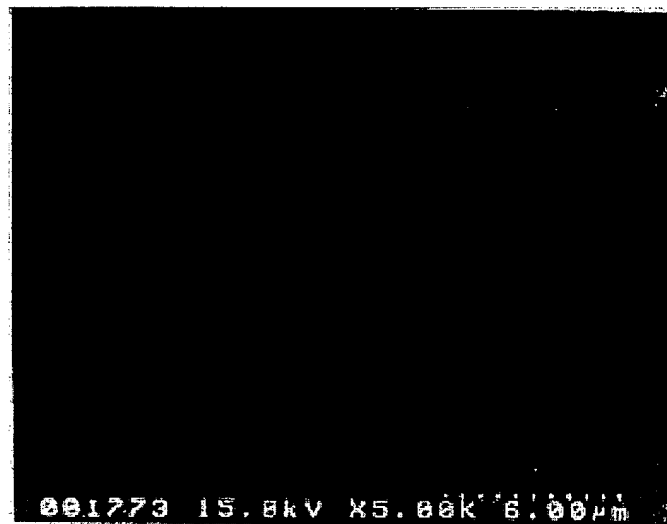
도면 1



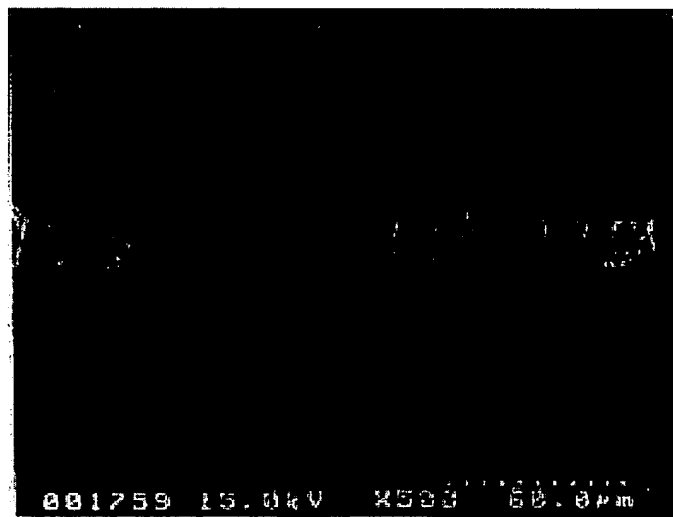
도면 2



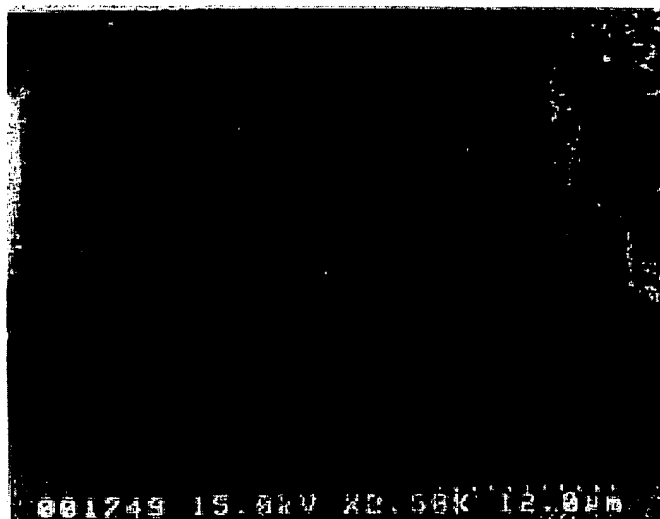
도면 3



도면 4



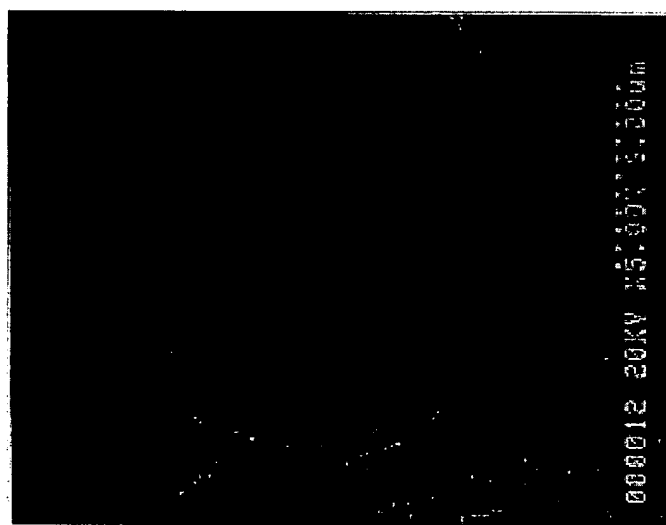
도면 5



도면 6



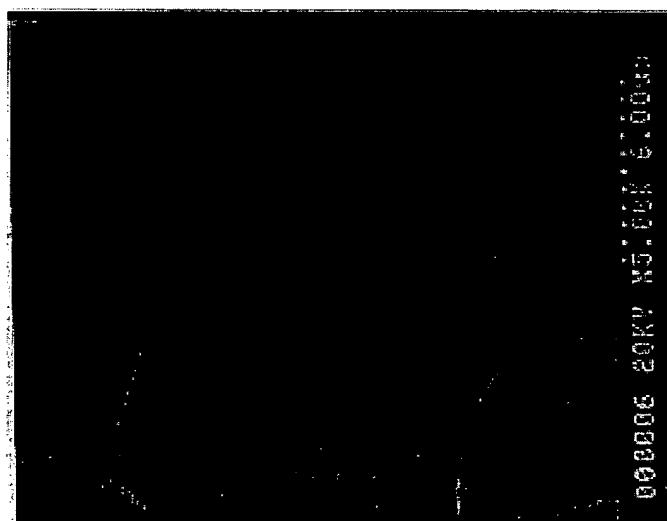
도면 7



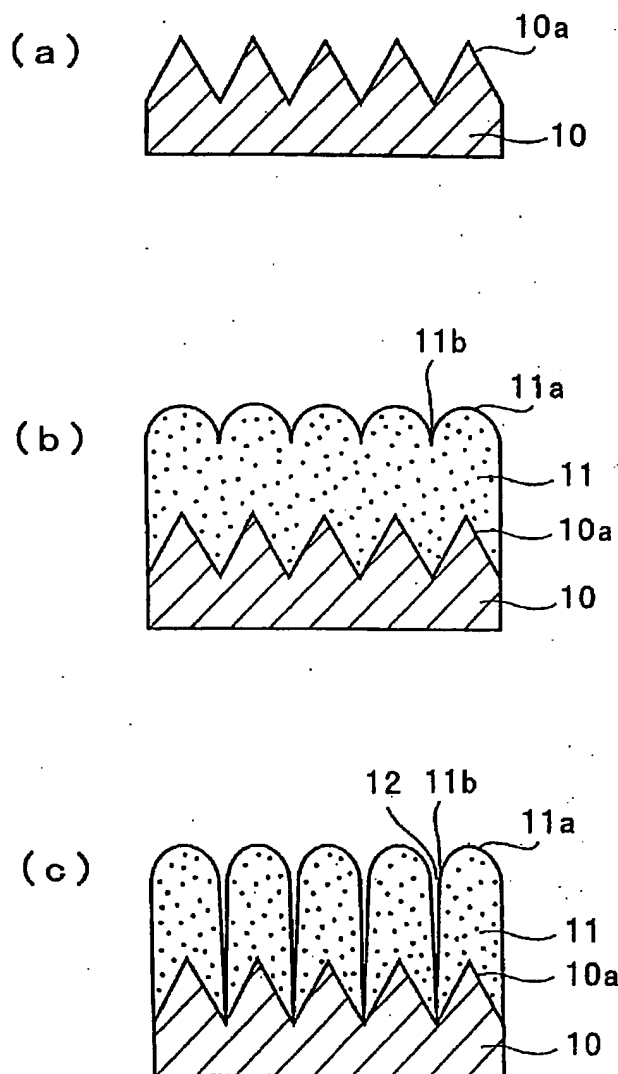
도면 8



도면 9



도면 10



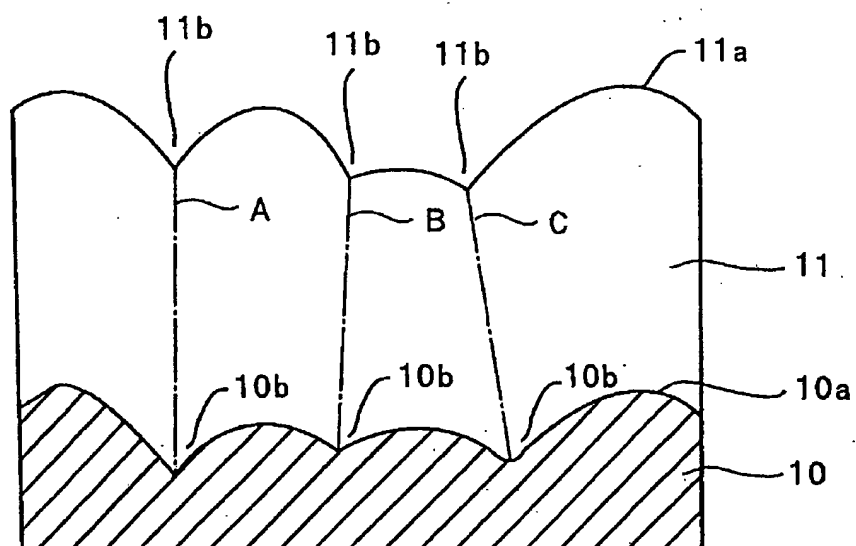
도면 11



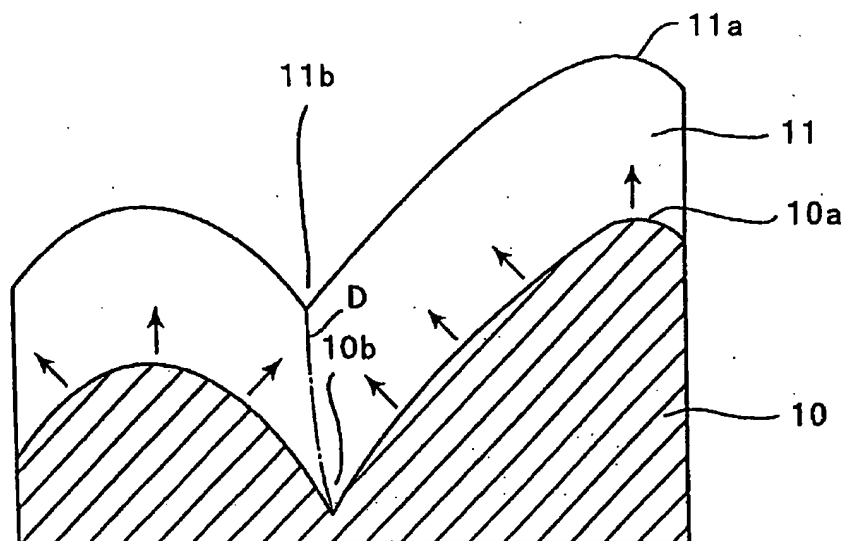
도면 12



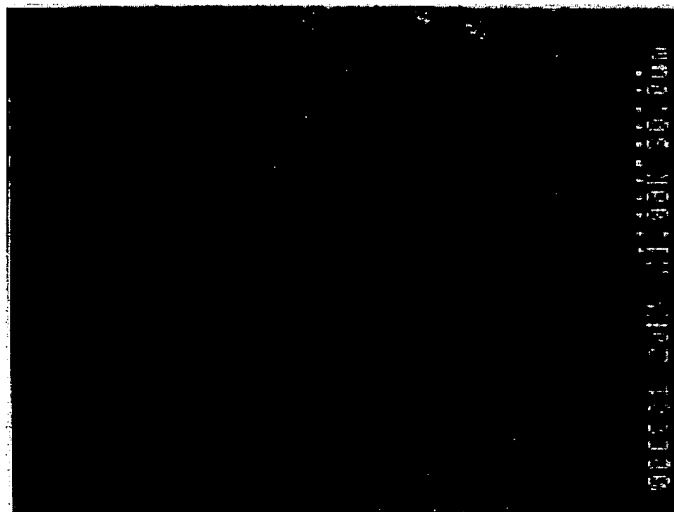
도면 13



도면 14



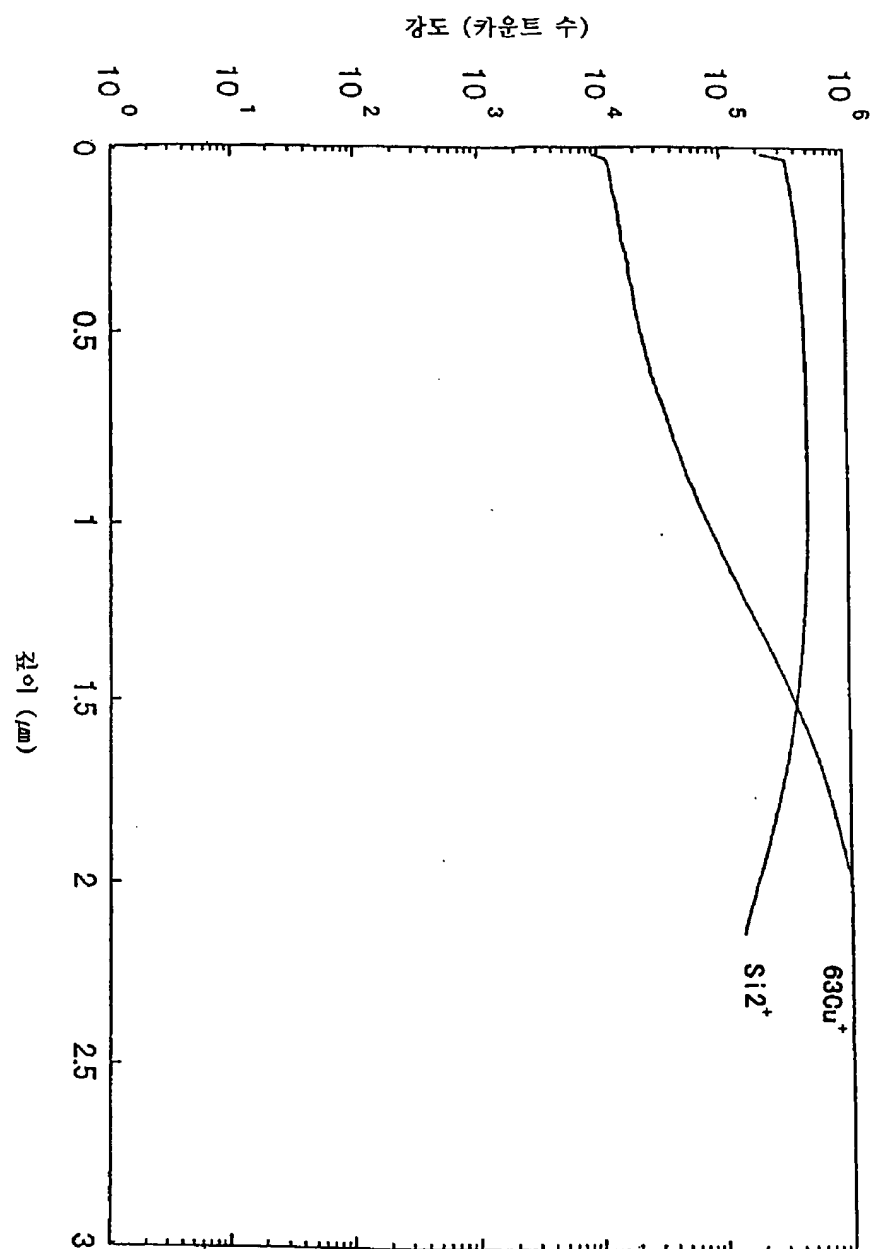
도면 15



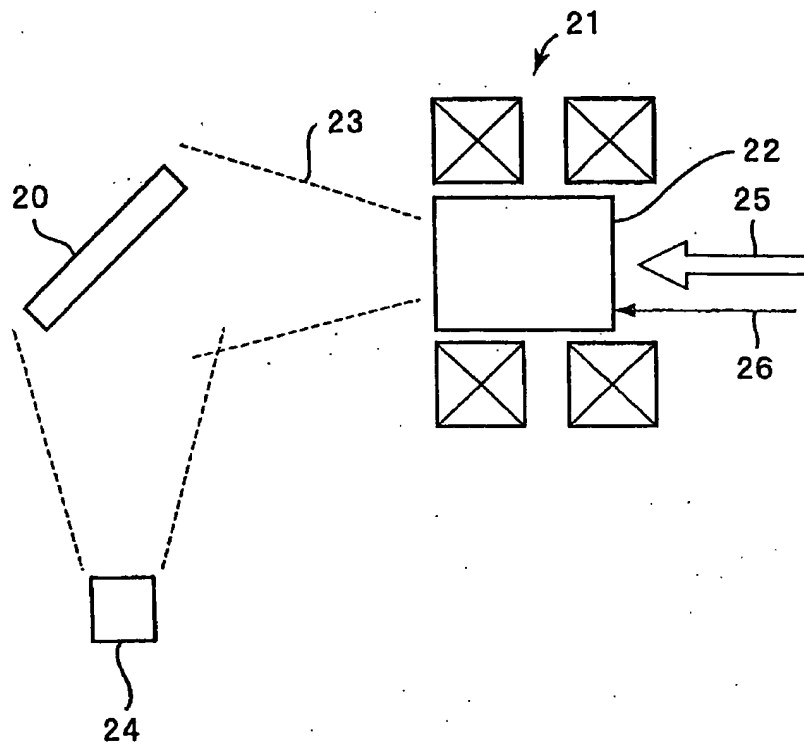
도면 16



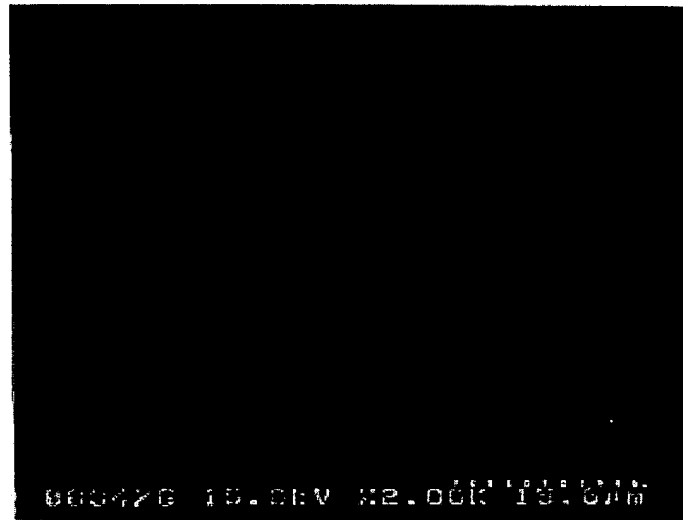
도면 17



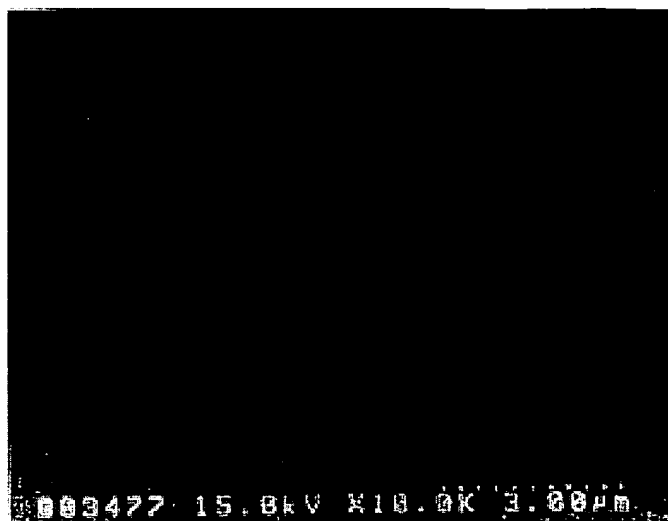
도면 18



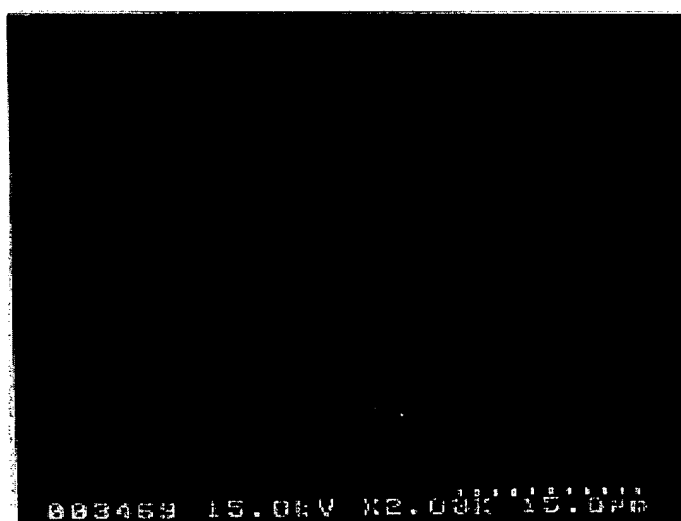
도면 19



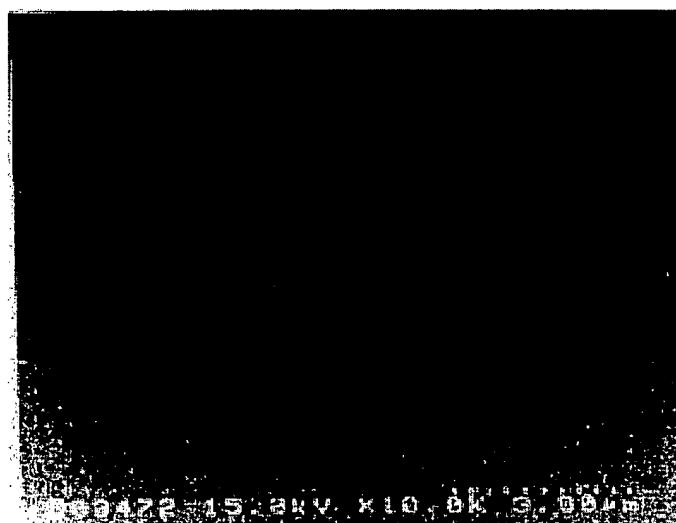
도면 20



도면 21



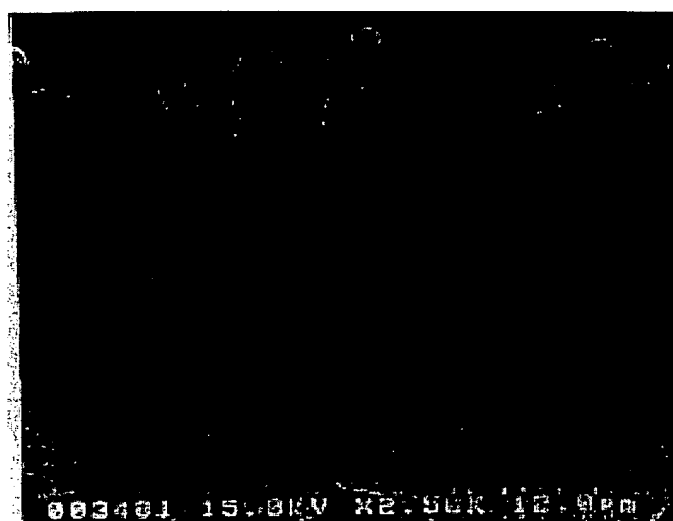
도면 22



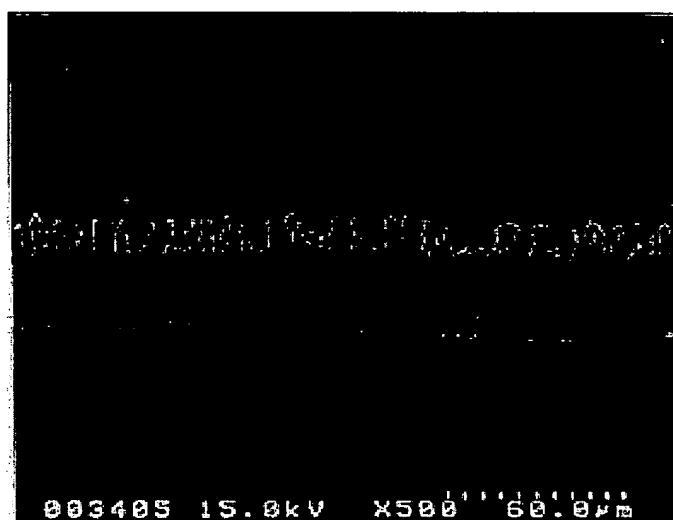
도면 23



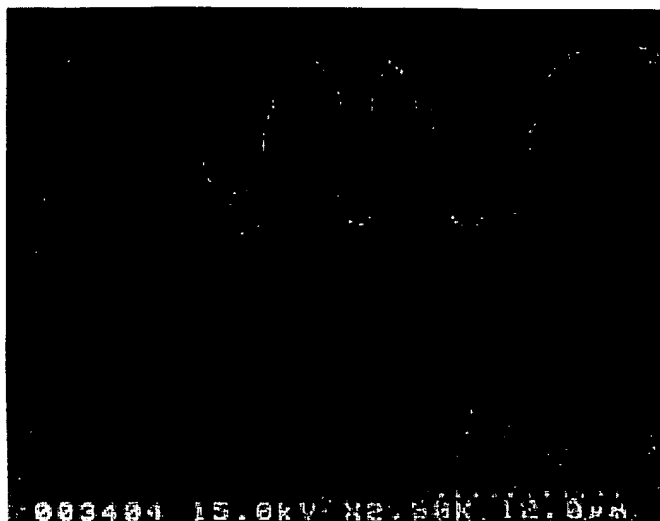
도면 24



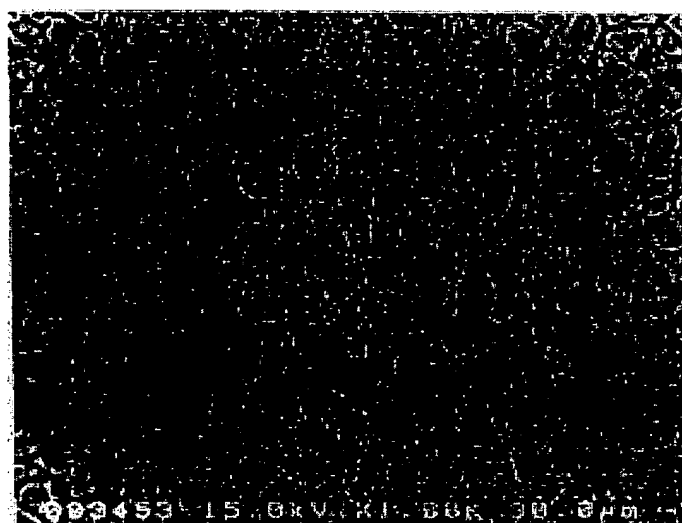
도면 25



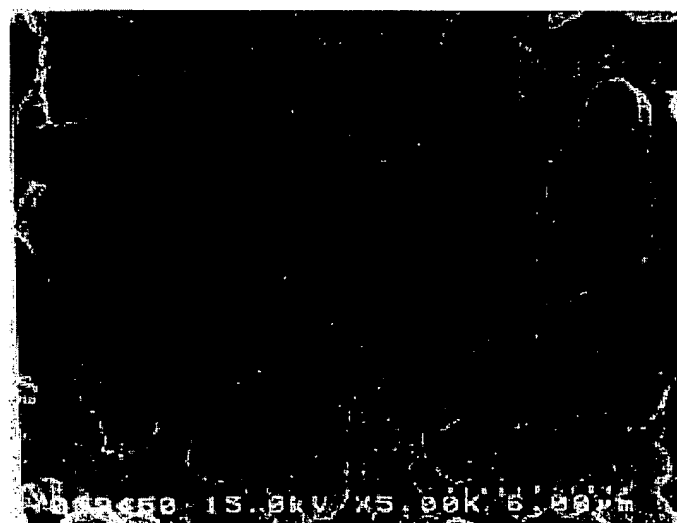
도면 26



도면 27



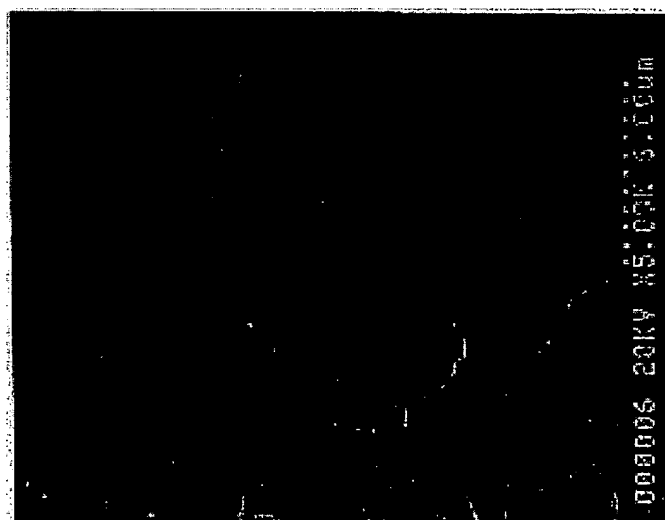
도면 28



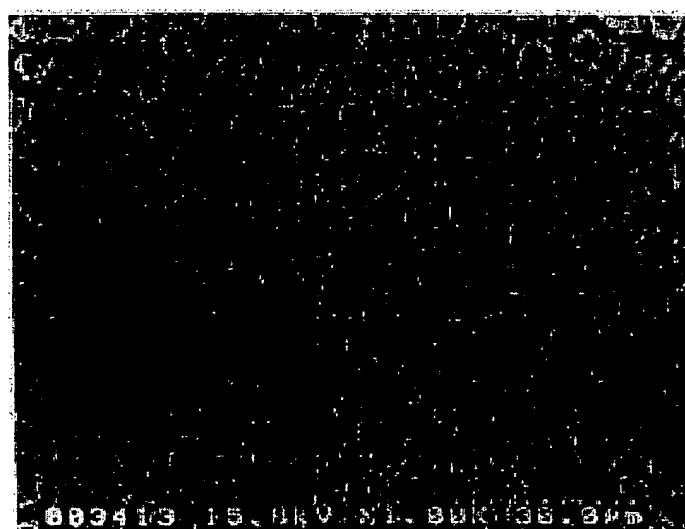
도면 29



도면 30



도면 31



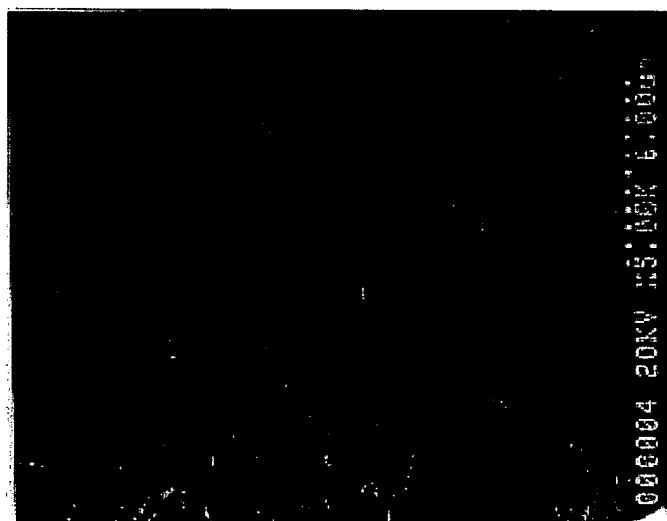
도면 32



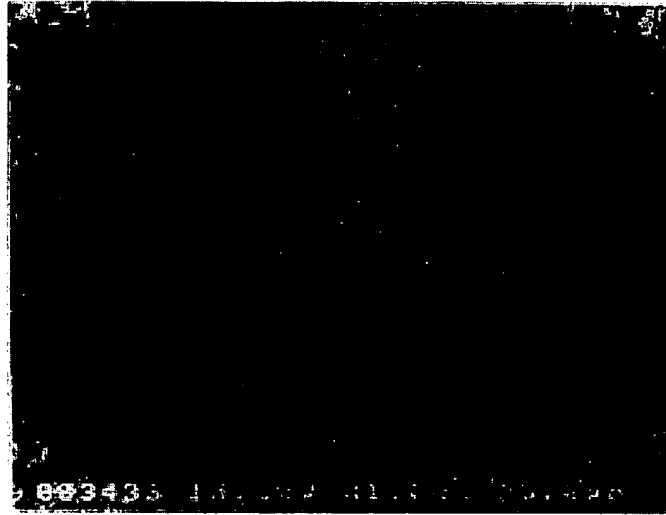
도면 33



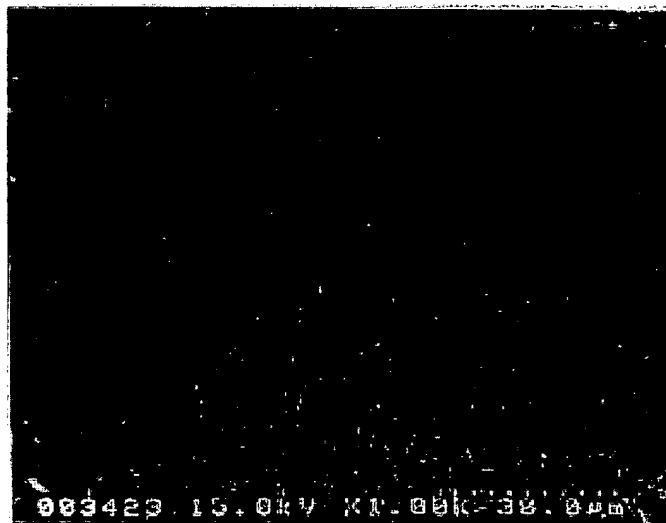
도면 34



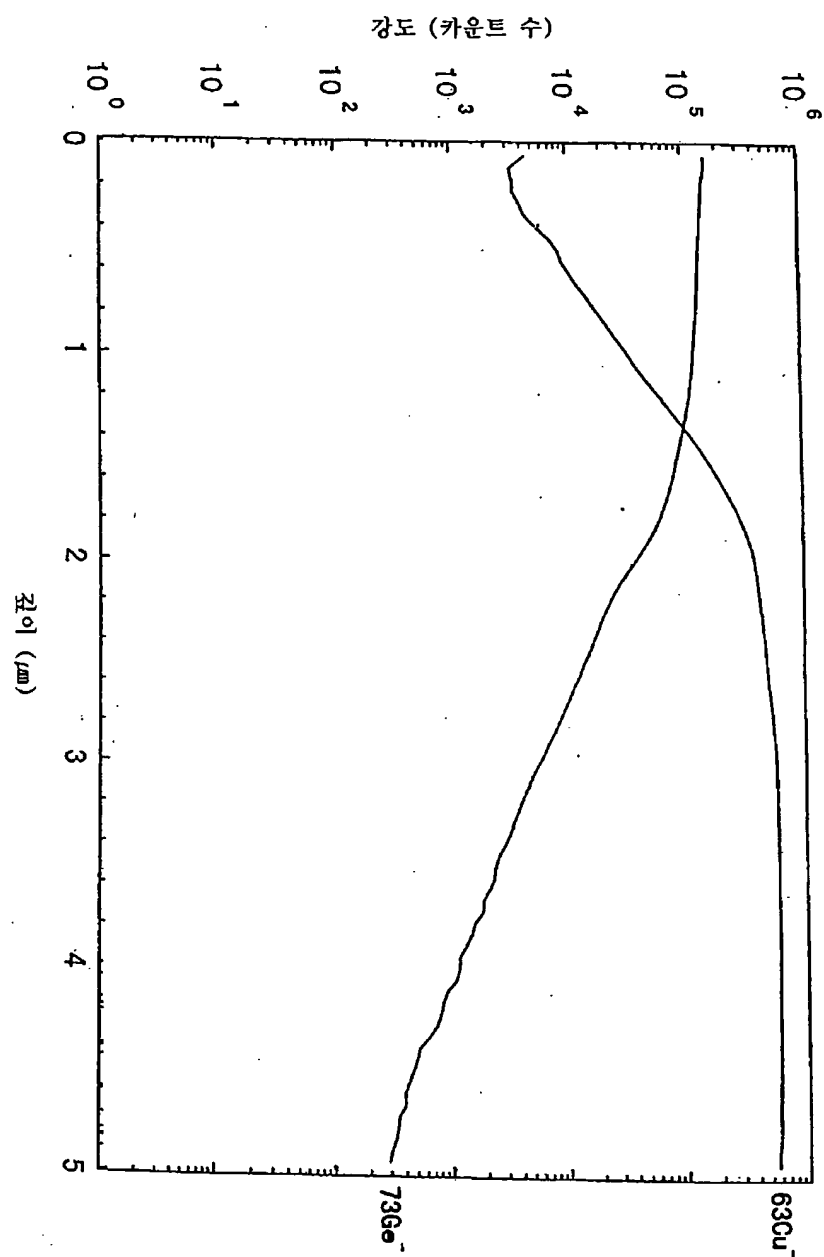
도면 35



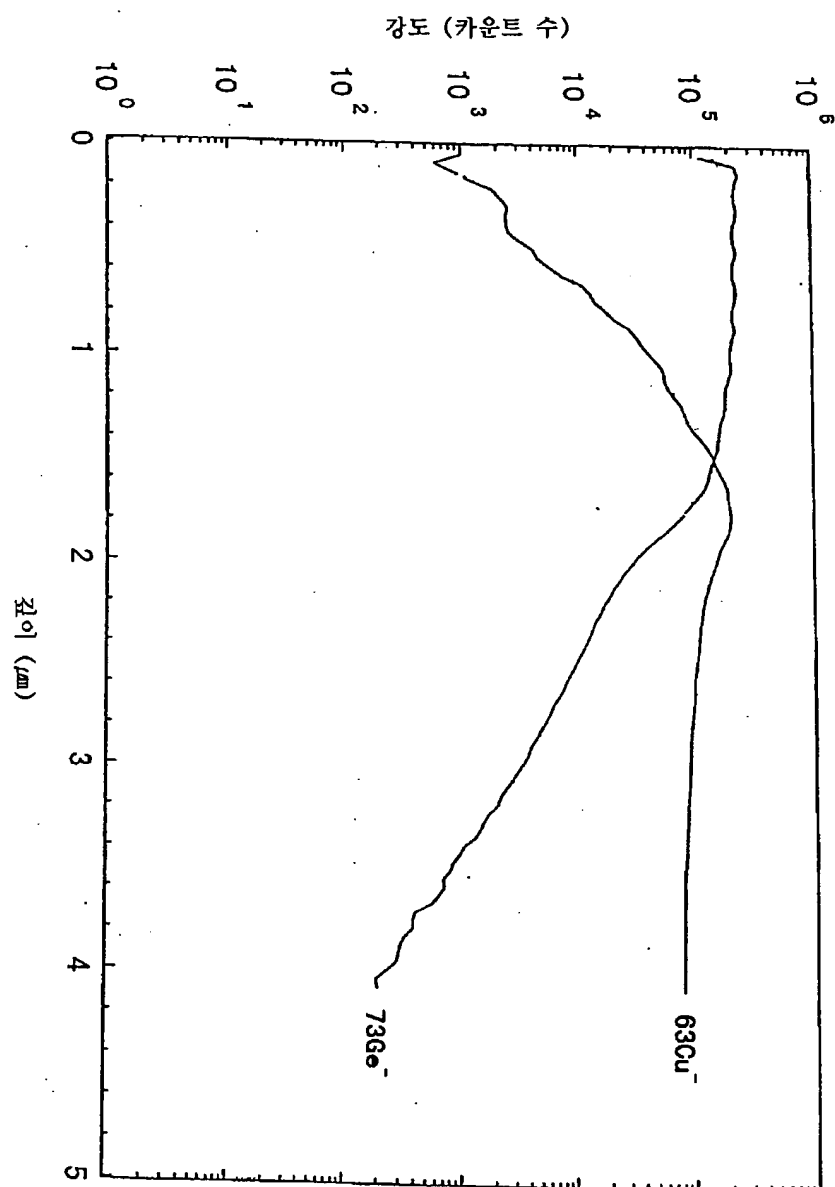
도면 36



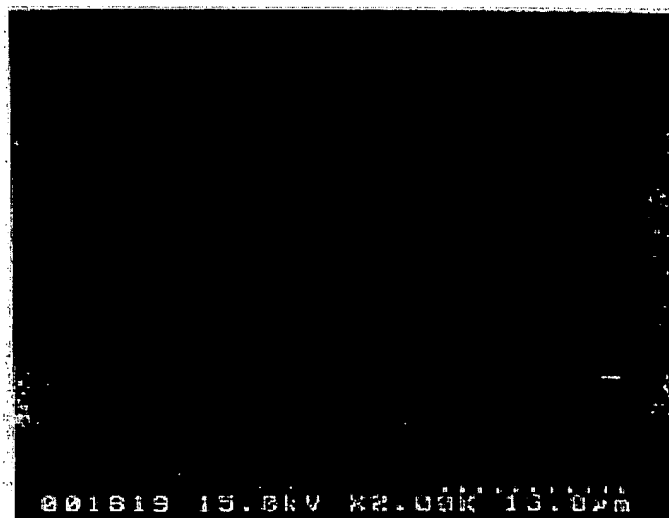
도면 37



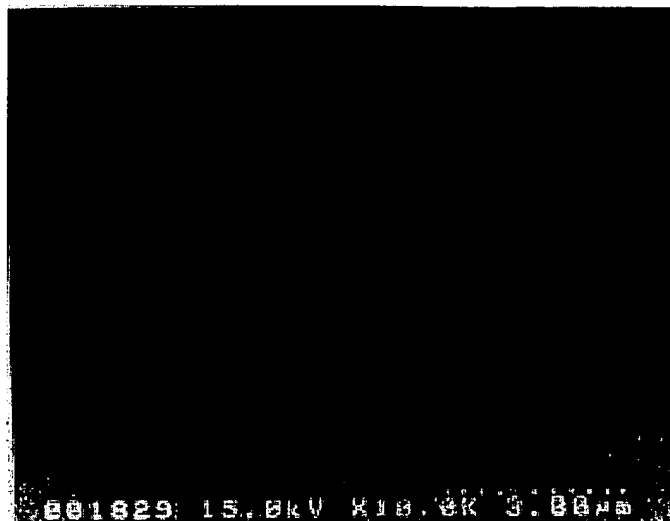
도면 38



도면 39



도면 40



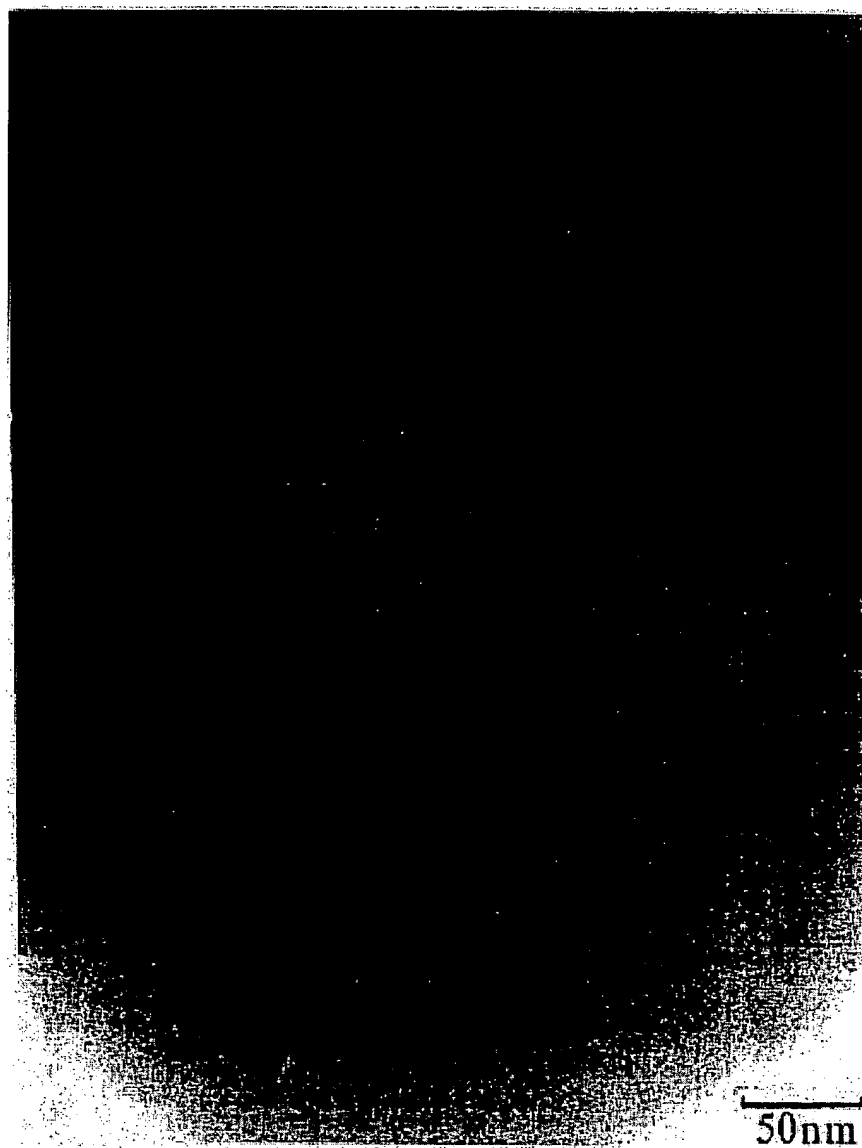
도면 41



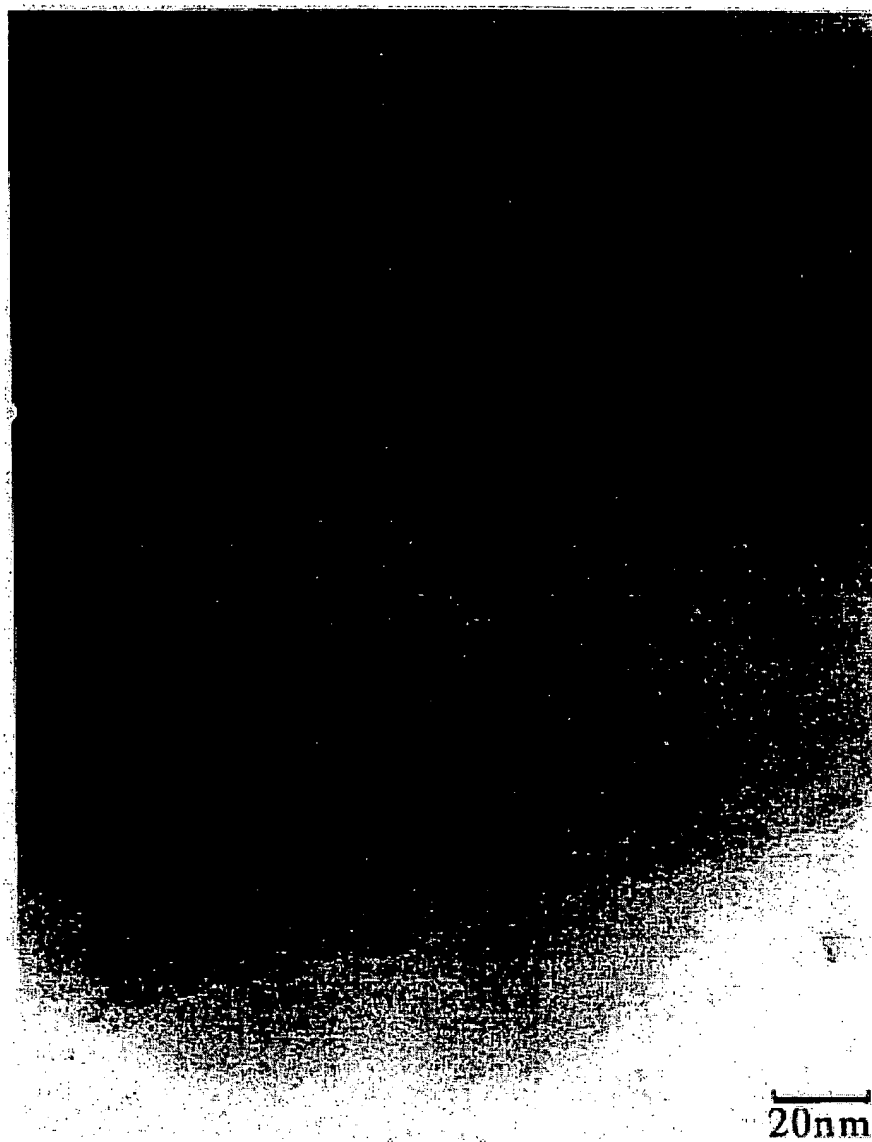
도면 42



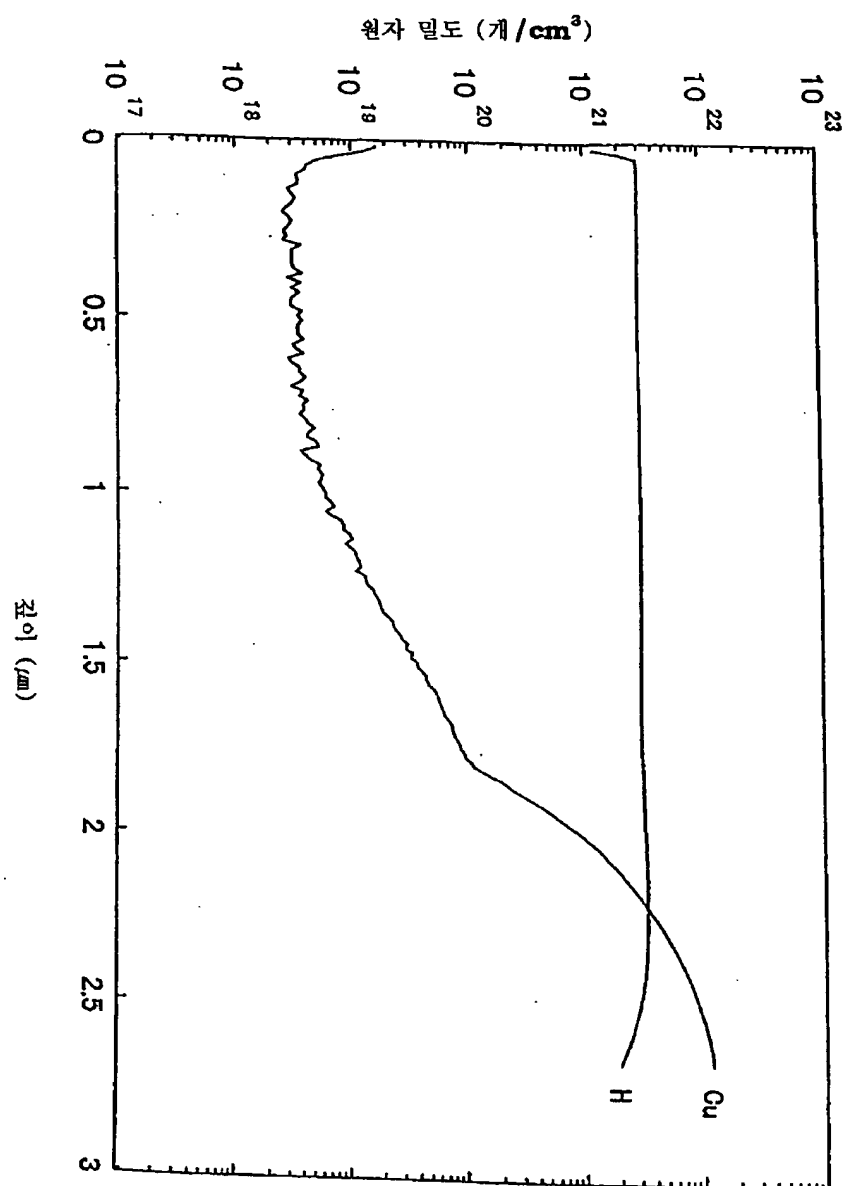
도면 43



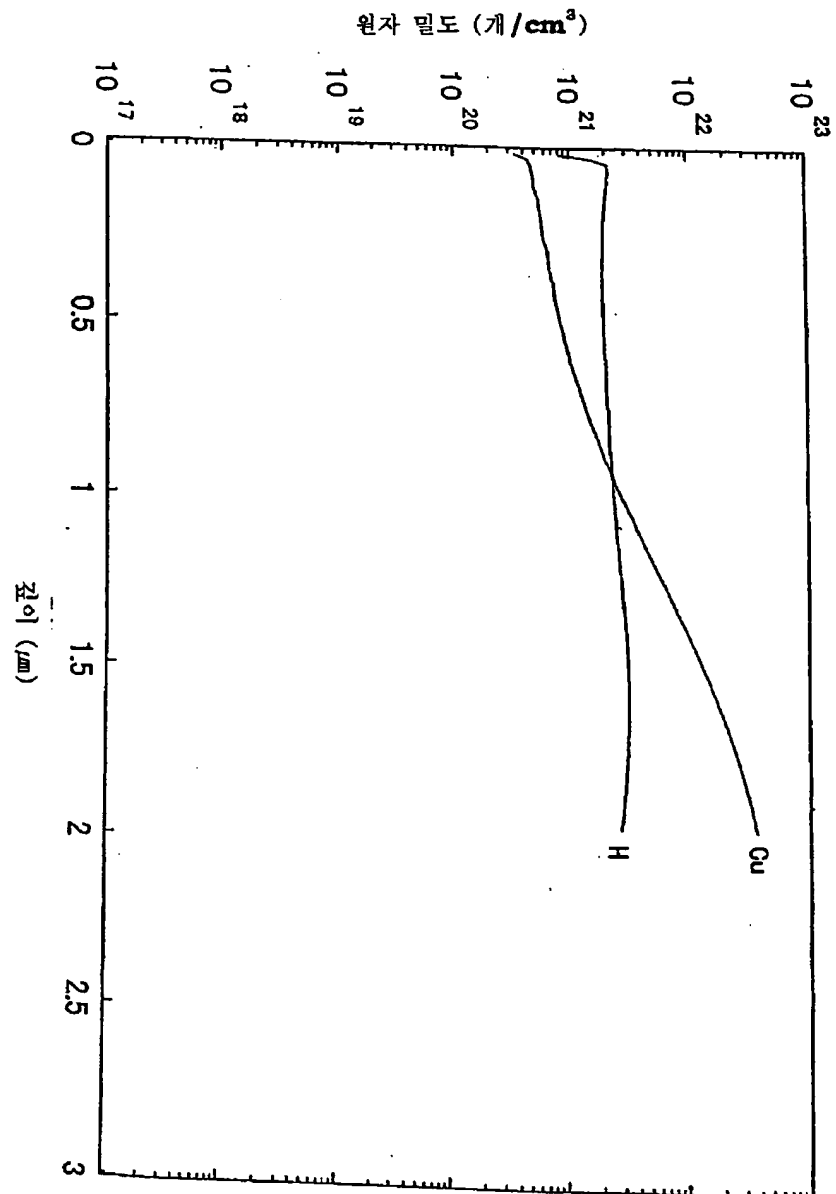
도면 44



도면 45



도면 46



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.